Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie

von

Professor H. Euler

Zweiter u. Dritter Teil

BRAUNSCHWEIG,
Friedr. Vieweg & Sohn

UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY

ANKÜNDIGUNG.

Der Verfasser dieser „Pflanzenchemie“ hat sich, wie er im Vorwort zum ersten Bande erwähnt, die Aufgabe gestellt, die Vorgänge des Pflanzenkörpers vom chemischen Standpunkte aus darzustellen. Demgemäß wendet sich der vorliegende zweite Band des Buches wie der früher erschienene erste besonders an Studierende, Lehrer und Forscher auf den Gebieten der Botanik und Biochemie. Befindet sich auch die physiologische Chemie der Pflanzen noch in ihren Anfängen, und müssen auch erst weite Bezirke dieser Wissenschaft durch experimentelle Bearbeitung erschlossen werden, so ist doch gerade in den letzten Jahren die Anteilnahme an der Durchforschung dieses Gebietes so rege gewesen, daß eine Bearbeitung der wissenschaftlichen Ergebnisse eines allgemeinen und weitgehenden Interesses sicher sein darf, um so mehr, als neue Gesichtspunkte stets wieder neue Fragestellungen hervorrufen.

Wie der als selbständiger Band erschienene erste Teil dieses Buches, welcher „Das chemische Material der Pflanzen“ beschreibt, so bezweckt auch der zweite Teil, welcher „Die allgemeinen Gesetze des Pflanzenlebens“ behandelt, die Grundlage zu liefern, auf welche sich die Darstellung des Pflanzenlebens im dritten Teile stützen kann. Dieser Teil ist so einfach und elementar behandelt, daß es auch dem reinen Biologen nicht schwer fallen wird, sich die Lehren der physikalischen Chemie anzueignen, welche ja nicht nur für die Pflanzenphysiologie, sondern auch für alle angrenzenden Wissenszweige, wie Agrikulturchemie und Pharmakodynamik, eine große Bedeutung gewonnen haben. Was schließlich denjenigen Teil angeht, welcher „Die chemischen Vorgänge im Pflanzenkörper“ umfaßt, so soll derselbe in erster Linie den Zusammenhang zwischen den physiologischen Erscheinungen und den chemischen Tatsachen beleuchten, und bildet somit keineswegs einen Ersatz der ausgezeichneten pflanzenphysiologischen Darstellungen von Pfeffer und von Jost, wohl aber eine Ergänzung.

Während das große Gebiet der Bakteriologie grundsätzlich nur so weit berührt wurde, als bakterielle Erscheinungen mit sonstigen pflanzenphysiologischen Vorgängen in Zusammenhang stehen, sind die pflanzlichen Enzyme ausführlich behandelt worden, und der Enzymologe wird vielfach Tatsachen und Probleme seines Gebietes erwähnt und diskutiert finden.

Braunschweig, im Juni 1909.

Friedrich Vieweg und Sohn.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Neuere

theoretische Anschauungen

auf dem Gebiete

der organischen Chemie.

Von

Dr. Ferdinand Henrich

a. o. Professor a. d. Universität Erlangen.

Mit 7 eingedr. Abbildungen. **Preis geh. 7 Mark, geb. 8 Mark.**

Dieses Buch dürfte eine längst empfundene Lücke ausfüllen. Zum erstenmal wird in dieser zusammenfassenden Weise ein Überblick über die wichtigsten Theorien der organischen Chemie gegeben. An der Hand eines kurzen geschichtlichen Überblickes werden die Begriffe festgelegt und die Hypothesen entwickelt, die den heutigen Zustand der organischen Chemie beherrschen. Dabei sind besonders die Probleme, die augenblicklich im Vordergrunde der Diskussion stehen und deren Entwickelung noch nicht abgeschlossen ist, wie der Zusammenhang zwischen Farbe und chemischer Konstitution u. a., eingehend erörtert und unter Berücksichtigung der neuesten Forschungen dargelegt. Am Schlusse ist auch eine Einleitung in das Studium jener Theorien gegeben (von J. U. Nef, Michael, A. Werner, R. Abegg u. a.), die nicht allgemein angenommen sind, aber vermutlich in der Zukunft eine Rolle spielen werden. Die Literatur ist überall eingehend mitgeteilt.

So dürfte das Buch nicht nur dem **Studierenden** ein Führer durch das Labyrinth weitverzweigter Theorien sein, sondern auch dem auf der Höhe seiner Wissenschaft stehenden **Chemiker** ein wichtiges Nachschlagebuch werden, das ihm zusammenfassend bietet, was er sich sonst oft mühsam aus der weitverzweigten Literatur zusammensuchen muß.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

DIE WISSENSCHAFT.

Sammlung naturwissenschaftlicher und mathematischer Monographien.

Heft 26:

Die Bindung des atmosphärischen Stickstoffs in Natur und Technik

von

Dr. P. Vageler

in Königsberg i. Pr.

Mit 16 Abbild. im Text und auf 5 Tafeln. **Preis geh. ℳ 4,50, geb. ℳ 5,20.**

Erschließung der bisher ungehobenen Schätze der Natur ist die Parole der modernen Zeit! So gut wie ungenutzt umwogt bis heute ein Luftmeer die Erde, das in seinem Stickstoff ein unschätzbar hohes Kapital repräsentiert, dessen Zinsen in Form gebundenen Stickstoffs von der Menschheit nutzbar gemacht werden sollen, ja, nutzbar gemacht werden müssen, da bei dem ständig steigenden Bedarf an gebundenem Stickstoff, der Grundlage alles tierischen und pflanzlichen Lebens, seine bisher fließenden Quellen zu versiegen drohen.

Über die Wege, die die Natur selbst zur Lösung des Stickstoffproblems betreten hat, die Möglichkeiten der Lösung, die sich der Wissenschaft und Technik als verfolgbar bieten, in allgemein, d. h. ohne spezielle Fachkenntnis verständlicher, doch wissenschaftlicher Form dem Landwirt, den die Stickstoffnot in erster Linie angeht, dem Naturwissenschaftler und Techniker, die zu ihrer Beseitigung berufen sind und nicht zuletzt dem Volkswirt einen kurzen, aber bis zum Augenblick möglichst vollständigen Überblick zu geben, ist die Aufgabe des kleinen Werkes. Aber auch dem Laien auf diesen Gebieten, der sich bei der hohen volks-, mehr als das, weltwirtschaftlichen Bedeutung der Stickstofffrage dafür interessiert, kann das Buch zur Einführung und Orientierung dienen.

::: Ausführliches Verlagsverzeichnis kostenlos. :::

GRUNDLAGEN UND ERGEBNISSE

DER

PFLANZENCHEMIE

ZWEITER TEIL

DIE ALLGEMEINEN GESETZE DES PFLANZENLEBENS

DRITTER TEIL

DIE CHEMISCHEN VORGÄNGE IM PFLANZENKÖRPER

Bo
E

GRUNDLAGEN UND ERGEBNISSE

DER

PFLANZENCHEMIE

NACH DER SCHWEDISCHEN AUSGABE

BEARBEITET

VON

H. EULER

PROFESSOR DER CHEMIE AN DER UNIVERSITÄT STOCKHOLM

ZWEITER TEIL

DIE ALLGEMEINEN GESETZE DES PFLANZENLEBENS

DRITTER TEIL

DIE CHEMISCHEN VORGÄNGE IM PFLANZENKÖRPER

MIT ACHT ABBILDUNGEN IM TEXT

117328
15/7/11

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1909

361

Alle Rechte, namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

INHALTSÜBERSICHT.

Seite

Inhaltsübersicht V
Literatur VII

Zweiter Teil:

Die allgemeinen Gesetze des Pflanzenlebens.

Einleitung 1
Kap. I. Gasgesetze und osmotischer Druck 3
Durchlässigkeit der Plasmahaut 10
Diffusion und Verteilung 12
„ II. Massenwirkungsgesetz. Dissoziation 14
„ III. Elektrolytische Dissoziation 18
Wechselwirkung zwischen mehreren Elektrolyten 24
„ IV. Löslichkeit 29
„ V. Kolloide 32
Oberflächenspannung von Lösungen 38
„ VI. Reaktionsgeschwindigkeit 39
Katalyse 45
„ VII. Die pflanzlichen Enzyme 51
Systematik der Pflanzenenzyme 53
A. Hydrolysierende Enzyme 53. B. Gärungsenzyme 68. C. Oxydasen 71. D. Katalasen 76.
Wirkungsweise der Enzyme 77
„ VIII. Einfluß der Temperatur und des Lichtes auf chemische Reaktionen 87
Photochemie 94
Stille elektrische Entladungen 97
„ IX. Optische Isomerie und Aktivität 98
Optisches Drehungsvermögen 105

Dritter Teil:

Die chemischen Vorgänge im Pflanzenkörper.

Kap. I. Assimilation des Kohlenstoffs 109
„ II. Die Assimilation des Stickstoffs 130
Nitrat- und Nitritassimilation 130
Ammoniak (Ammonium-) assimilation 134
Assimilation von freiem Stickstoff 137

Seite

Kap. III. Assimilation der Mineralstoffe 144
„ IV. Atmung 158
„ V. Gärung 184
Die alkoholische Gärung 185
Zur Biologie der Hefen 190
Milchsäuregärung 193
Mikrobiologische Oxydationen 194
Buttersäuregärung 196
„ VI. Der Aufbau von Eiweißstoffen und ihre Verwandlungen in der Pflanze 198
„ VII. Kohlehydrate und Fette; ihre Umwandlungen und gegenseitigen Beziehungen 209
„ VIII. Die Endprodukte des Stoffwechsels; ihr Ursprung und ihre Rolle 215
1. Die Terpengruppe 218. 2. Gerbstoffe und Glucoside 222. 3. Ursprung der Alkaloide 226.
Der Milchsaft 229
„ IX. Die chemischen Bedingungen des Zuwachses und ihr Zusammenhang mit dem Stoffwechsel 235
Der Mechanismus des Zuwachses 240
Die große Periode des Wachstums. Ruheperioden 246
Die Orientierung der Moleküle im lebenden Protoplasma . 252
Die Tropismen 254
„ X. Die chemische Entwickelung einzelner Organe 259
Keimung der Samen und Heranwachsen des Keimlings . . 259
Reifen der fleischigen Früchte 265
„ XI. Die Befruchtung vom physikalischen und chemischen Gesichtspunkt 267
„ XII. Entstehung der organischen und der organisierten Substanz . 278
Autorenverzeichnis 285
Sachverzeichnis 290
Berichtigungen und Nachträge 298

LITERATUR.

I. Hand- und Lehrbücher.

Siehe auch die Literaturübersicht am Schlusse der einzelnen Kapitel.

Abderhalden, Lehrbuch der physiologischen Chemie, 2. Aufl., Berlin und Wien 1909.

Czapek, Biochemie der Pflanzen, Jena 1905.

Ebermayer, Physiologische Chemie der Pflanzen, Berlin 1882.

Hammarsten, Lehrbuch der physiologischen Chemie, 6. Aufl., Wiesbaden 1907.

Höber, Physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe, 2. Aufl., Leipzig 1907.

Jost, Vorlesungen über Pflanzenphysiologie, 2. Aufl., Jena 1908.

Lafar, Handbuch der technischen Mykologie, Jena 1904.

Mayer, Agrikulturchemie, 6. Aufl., Heidelberg 1906. III. Band, bearbeitet von Meisenheimer.

Nernst, Theoretische Chemie, 6. Aufl., Stuttgart 1909.

Oppenheimer, Handbuch der Biochemie des Menschen und der Tiere, Jena. Im Erscheinen.

Ostwald, Wilh., Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl., Leipzig.

— Grundriß der allgemeinen Chemie, 4. Aufl., Leipzig 1909.

Ostwald, Wolfg., Grundriß der Kolloidchemie, Dresden 1909.

Pfeffer, Pflanzenphysiologie, 2. Aufl., Leipzig 1897—1904.

Strasburger, Lehrbuch der Botanik von Strasburger, Noll, Schenck, Karsten, 8. Aufl., Jena 1906.

Verworn, Allgemeine Physiologie, 5. Aufl., Jena 1909.

II. Zeitschriften, welche abgekürzt zitiert werden.

Amer. chem. J.: American chemical Journal (Baltimore).

Ann.: Liebigs Annalen der Chemie (Leipzig).

Ann. agron.: Annales agronomiques (Paris).

Ann. Chim. Phys.: Annales de Chimie et de Physique (Paris).

Ann. d. Önol.: Annalen der Önologie (Paris).

Ann. Inst. Pasteur: Annales de l'Institut Pasteur (Paris).

Ann. Jard. bot. Buitenzorg: Annales du Jardin botanique de Buitenzorg.

Ann. of Bot.: Annals of Botany (Oxford).

Ann. Sc. nat. bot.: Annales des Sciences naturelles. Botanique (Paris).

Arb. K. Ges.-Amt: Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt (Berlin).

Arch. d. Pharm.: Archiv der Pharmazie (Berlin).

Arch. des Sc. phys. et nat.: Archive des Sciences physiques et naturelles (Genève).

Ark. f. Kemi: K. Svenska Vetenskaps-Akademiens Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi (Stockholm).

Beih. Bot. Zbl.: Beihefte zum Botanischen Zentralblatt.

Biochem. Z.: Biochemische Zeitschrift (Berlin).
Biochem. Zbl.: Biochemisches Zentralblatt (Berlin).
Biolog. Zbl : Biologisches Zentralblatt (Leipzig).
Bot. Ber.: Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft (Berlin).
Bot. Gaz.: Botanical Gazette (Chicago).
Bot. Zbl.: Botanisches Zentralblatt (Jena).
Bot. Ztg.: Botanische Zeitung (Leipzig).
Bull. Acad. Sc. Cracovie: Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie.
Bull. Coll. Agr. Tokyo: Bulletin of the College of Agriculture of the Imperial University (Tokyo).
Bull. Soc. Chim.: Bulletin de la Société chimique de France (Paris).
C. r.: Comptes rendus de l'Académie des Sciences (Paris).
C. r. Soc. biol.: Comptes rendus de la Société de Biologie (Paris).
Chem. Ber.: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (Berlin).
Erg. d. Physiol.: Ashers und Spiros Ergebnisse der Physiologie und Pathologie (Wiesbaden).
H.: Hoppe-Seylers Zeitschrift für physiologische Chemie (Straßburg).
Hofm. Beitr.: Hofmeisters Beiträge zur chemischen Physiologie und Pathologie (Braunschweig).
J. Am. Ch. Soc.: Journal of the American Chemical Society (Easton, Pa.).
J. Biol. Chem.: Journal of the Biological Chemistry.
J. of Bot.: Journal of Botany (London).
J. Chem. Soc.: Journal of the Chemical Society (London).
Jb. d. ges. Med.: Jahrbuch der gesamten Medizin.
Jb. wiss. Bot.: Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik (Leipzig).
Journ. Pharm. et Chim.: Journal de Phamacie et de Chimie (Paris).
Landw. Jb.: Landwirtschaftliche Jahrbücher (Berlin).
Landw. Vers.-St.: Die landwirtschaftlichen Versuchsstationen (Berlin).
Medd. Carlsb. (Clsb.) Lab.: Meddelelser fra Carlsberg-Laboratoriet (Kopenhagen).
Medd. Nobel Inst.: Meddelanden från Kungl. Svenska Vetenskapsakademiens Nobel-Institut (Stockholm).
Monatsh. f. Chem.: Monatshefte für Chemie (Wien).
Pflüg. Arch.: Pflügers Archiv für die gesamte Physiologie (Bonn).
Phil. Trans.: Philosophical Transactions of the Royal Society (London).
Proc. Roy. Soc.: Proceedings of the Royal Society (London).
Rec. Trav. Chim.: Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas (Leiden).
Rev. gén. Bot.: Revue générale de Botanique (Paris).
Trans. chem. Soc.: Transactions of the Chemical Society (London).
Trans. British Assoc. Bot. Section: Transactions of the British Association for the Advancement of Science (Botanical Section).
Wiener Sitz.-Ber.: Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften, mathem.-nat. Klasse (Wien).
Z. f. Elektroch.: Zeitschrift für Elektrochemie (Halle).
Z. f. physik. Chem.: Zeitschrift für physikalische Chemie (Leipzig).
Z. Koll. u. Kolloid. Zeitschr.: Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide (Dresden).
Z. wiss. Phot.: Zeitschrift für wissenschaftliche Photographie (Leipzig).
Z. f. landw. Vers. Öst.: Zeitschrift für das landwirtschaftliche Versuchswesen in Österreich.
Zeitschr. allg. Physiol.: Zeitschrift für allgemeine Physiologie (Jena).
Zbl. f. Bakt.: Zentralblatt für Bakteriologie usw. (Jena).

ZWEITER TEIL.

DIE ALLGEMEINEN GESETZE

DES

PFLANZENLEBENS.

Einleitung.

Die notwendige Voraussetzung für das Verständnis der chemischen Vorgänge ist die Kenntnis der Stoffe, an welchen die Wandlungen sich vollziehen, und so sieht es die biologische Chemie mit Recht als ihre erste Aufgabe an, aus den Organen der Tiere und Pflanzen die chemisch einheitlichen Stoffe zu isolieren, ihre Eigenschaften kennen zu lernen und diese in einem Formelbild so vollständig als möglich zusammenzufassen. Je mehr aber die Zahl der so festgestellten einzelnen Tatsachen wächst, um so fühlbarer wird das Bedürfnis, diese durch allgemeine Beziehungen verbunden zu sehen.

Durch die Prinzipien der Thermodynamik, durch die Regel von Avogadro, durch die Gesetze des osmotischen Druckes und der elektrolytischen Dissoziation hat nun die Chemie Grundsätze gewonnen, welche gestatten, weite Tatsachengebiete zu beherrschen, und unter denjenigen Zweigen dieser Wissenschaft, welche den größten Nutzen daraus ziehen und ziehen werden, ist zweifellos die biologische Chemie. Die Pionierarbeit ist hier der Hauptsache nach geleistet, die Stoffe, aus welchen sich die Pflanze aufbaut, sind zum großen Teil bekannt; hier ist es im wesentlichen die Chemie der Eiweißkörper und der Lipoide, welche das allgemeine Interesse in Anspruch nimmt.

Was aber die Biologie im Grunde anstrebt, ist die Kenntnis der Lebenserscheinungen, also der stetig sich vollziehenden Wandlungsprozesse, und gerade hierfür bietet uns die physikalische Chemie die wertvollsten Gesichtspunkte: Die Thermodynamik zeigt uns, wie alles Geschehen durch die Abnahme der freien Energie bedingt wird, in welchem Grade die verschiedenen Energieformen ineinander übergehen können, wann ein Vorgang, sei er chemischer, sei er anderer Art, überhaupt eintreten kann; sie führt uns zum Gesetz der Massenwirkung, welches alle chemischen Reaktionen beherrscht und uns die Möglichkeit gibt, wichtige stoffliche Eigenschaften durch Konstanten zahlenmäßig auszudrücken.

Die Lehren vom osmotischen Druck und der elektrolytischen Dissoziation gewähren uns einen intimen Einblick in den Zustand der gelösten Materie und haben zu wichtigen Gesetzen über den zeitlichen Verlauf von chemischen Reaktionen geführt. Vom Studium der Oberflächenspannung erwarten wir noch bedeutsame Aufschlüsse über das

Verhalten heterogener Systeme und kolloider Stoffe. Daß die Kenntnis dieser Gesetze für die biologische Chemie ebenso wichtig ist wie die Kenntnis der Konstitutionsformeln und der präparativen Methoden wird also kaum mehr bestritten werden.

Die Erfolge, welche die Chemie in den letzten Jahrzehnten erzielt hat, sind wohl zum Teil die Früchte einiger besonders glücklicher leitender Ideen und der zielbewußten Ausarbeitung und Anwendung zweckmäßiger Methoden, nicht weniger aber das Ergebnis einer stetig wachsenden Tendenz, an Stelle der qualitativen Forschung die quantitative zu setzen. Es gilt dies nicht allein von der speziellen physikalischen Chemie, sondern vielleicht noch merkbarer macht sich diese Tendenz bei den wichtigsten Arbeiten auf organischem Gebiete geltend. Die quantitative Behandlung der Probleme entwickelt die quantitative Beobachtung und vervollständigt damit die Beschreibung der Tatsachen; bei der theoretischen Ausarbeitung tritt an Stelle von Bildern und Gleichnissen die experimentell greifbare Hypothese; die Ansprüche, die der Forscher an seine Theorie stellt, steigen, die Kritik wird exakter, kurz, das ganze Lehrgebäude fügt sich fester. Darin besteht der hohe Wert der physikalischen Chemie für die biologischen Wissenschaften, und dadurch wird sie, welches das Schicksal ihrer Hypothesen und Theorien sein mag, auch der Pflanzenchemie zu dauernden, entscheidenden Fortschritten verhelfen.

Kap. I. Gasgesetze und osmotischer Druck.

Da die Gasgesetze die Grundlage der modernen Lösungstheorie bilden, so seien sie, wenn auch die Kenntnis derselben beim Leser vorausgesetzt werden darf, an die Spitze dieses Abschnittes gestellt:

1. Boyle-Mariottes Gesetz: $pv = const$ besagt, daß Druck p und Volumen v einer abgeschlossenen Gasmasse bei konstant gehaltener Temperatur umgekehrt proportional sind.

2. Gay-Lussacs Gesetz: $pv = p_0 v_0 (1 + \alpha\theta)$. Hier bedeuten p_0 und v_0 Druck und Volumen bei 0^0, α eine Konstante vom Zahlenwert $^1/_{273} = 0{,}003\,663$ und θ die Temperatur in Celsiusgraden; in Worten: Das Produkt aus Druck und Volumen einer Gasmasse (oder bei konstantem Druck das Volumen bzw. bei konstantem Volumen der Druck) ändert sich mit der Temperatur um einen von der Natur des Gases und der Anfangstemperatur unabhängigen Betrag, nämlich für jeden Celsiusgrad um $^1/_{273}$ seines Wertes bei 0^0.

Berechnet man die Temperatur vom absoluten Nullpunkt aus, welcher 273^0 unter dem Gefrierpunkt des Wassers angenommen wird, und bezeichnet sie in dieser Zählung mit T, so gelangt man zu der für jedes (ideale) Gas gültigen Beziehung zwischen Druck, Volumen und Temperatur:

$$pv = \frac{p_0 v_0}{273} T.$$

3. Daltons Gesetz. Befinden sich mehrere Gase in einem Gefäß, so sind ihre Drucke voneinander unabhängig. Der Gesamtdruck auf die Gefäßwände ist also gleich der Summe der Drucke, welchen jedes einzelne Gas ausüben würde, wenn es das Gefäß allein ausfüllte (d. h. gleich der Summe der Partialdrucke).

4. Avogadros Regel. Um die Tatsache zu erklären, daß die verschiedenen Gase stets in einfachen Volumverhältnissen miteinander reagieren, stellte Avogadro 1811 die Hypothese auf, daß gleiche Volumina aller Gase unter denselben Bedingungen des Druckes und der Temperatur die gleiche Anzahl Moleküle enthalten. Arbeitet man mit einem g-Molekül (das Molekulargewicht ausgedrückt in Grammen) eines beliebigen Gases, so wird nach Avogadros Satz $\frac{p_0 v_0}{273}$ in obigem Ausdruck eine für alle Gase gleich große

Konstante, welche mit R bezeichnet wird, und wir erhalten den einfachen Ausdruck:

$$pv = RT.$$

Die sogenannte Gaskonstante R gilt also, wie gesagt, für 1 g-Mol. jedes Gases; sie ist unabhängig von dessen chemischer Natur, und ihr Zahlenwert hängt nur von den Einheiten ab, in welchen man Druck und Volumen mißt.

Wird der Druck in Atmosphären, das Volumen in Litern angegeben, so wird, da das Volumen eines g-Moleküls bei 1 Atm. Druck 22,41 Liter beträgt,

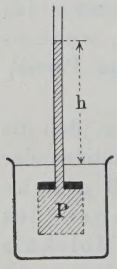
$$pv = \frac{22{,}41}{273} T = 0{,}0821\ T \text{ Literatmosphären.}$$

Rechnet man diese in mechanischem Maße ausgedrückte Arbeit in Wärmeeinheiten um, so ergibt sich: $pv = 1{,}985\ T$ cal.

Osmotischer Druck. Wenn eine Lösung vom reinen Lösungsmittel durch eine Scheidewand getrennt ist, welche den Molekülen des Lösungsmittels, nicht aber der gelösten Substanz Durchgang gewährt — eine sogenannte „semipermeable Membran" —, so wird von seiten der Lösung ein gewisser Druck auf die sie umgebende Membran ausgeübt. Trägt man z. B. einen Tropfen einer stark zuckerhaltigen Ferrocyankaliumlösung in eine verdünnte Kupfersulfatlösung ein, so umgibt sich der Tropfen sofort mit einer Niederschlagsmembran von Ferrocyankupfer. Durch den Druck, welchen die im Innern befindliche konzentrierte Zuckerlösung auf die Membran ausübt, dehnt sich die „Zelle" aus, wobei Wasser in sie eintritt — eine Erscheinung, die übrigens Tammann zu zahlreichen osmotischen Messungen benutzt hat. Dieser Druck, welchen die gelösten Moleküle auf die halbdurchlässige Membran ausüben, wird osmotischer Druck genannt.

Die Anwendung von Ferrocyankupfer zu derartigen Versuchen stammt von Moritz Traube. Pfeffer lagerte, um die Haltbarkeit zu erhöhen, die Ferrocyankupfermembran in kleine Tonzellen ein, welche mit geradem Steigrohr (Fig. 1) oder Manometer versehen wurden. Bei eingetretenem Gleichgewicht muß der hydrostatische Druck h der gehobenen Flüssigkeitssäule gleich dem osmotischen Druck P der Lösung sein. Pfeffer konnte in dieser Weise manometrisch seine grundlegenden „osmotischen Untersuchungen" ausführen (Leipzig 1877). Nach diesen ist der osmotische Druck einer Lösung proportional mit ihrer Konzentration und mit der absoluten Temperatur.

Fig. 1.



Die osmotischen Erscheinungen lassen sich auch direkt an Pflanzenzellen beobachten. Umgibt man eine solche (sehr gut eignen sich die violetten bzw. roten Epidermiszellen, und zwar bei *Tradescantia discolor* vom Mittelnerven der Blattunterseite und bei *Curcuma rubricaulis* von der Außenseite der Blattscheide, nach

Overton auch *Spirogyra*-Fäden oder Wurzelhaare von *Hydrocharis Morsus ranae*) mit einer etwa 10 proz. Rohrzuckerlösung, so kann man unter dem Mikroskop wahrnehmen, wie der Plasmaschlauch sich von der Zellwand loslöst; der Protoplast kontrahiert sich, es tritt Plasmolyse ein. De Vries, welcher durch solche Beobachtungen feststellte, welche Konzentrationen verschiedener Stoffe eben noch Plasmolyse hervorrufen[1]), fand, daß diese Lösungen äquimolekular waren, d. h. daß sie die gelösten Körper in solchen Mengen enthielten, welche sich wie die entsprechenden Molekulargewichte verhielten. De Vries konnte also 1884 den wichtigen Satz aufstellen, daß äquimolekulare Lösungen isosmotisch oder isotonisch sind. Der osmotische Druck wird somit nur durch die Anzahl der Moleküle pro Volumeinheit, nicht durch ihre Beschaffenheit bestimmt.

Wenige Jahre später fand van 't Hoff die Analogie dieser Beziehungen mit den Gasgesetzen und die Unabhängigkeit des osmotischen Druckes vom Lösungsmittel. Er wandte die Formel $pv = RT$ auf die Pfefferschen Resultate an; indem er an Stelle von p den von Pfeffer direkt gemessenen osmotischen Druck P einer 1 proz. Rohrzuckerlösung (0,6 Atm. bei 0°) einsetzte, erhielt er, da eine 1 proz. Rohrzuckerlösung 1 g-Mol. in 34,4 Litern enthält, aus der Gleichung

$$0{,}649 \times 34{,}4 = R \,.\, 273$$

für R den Wert 0,818 Literatmosphären, also fast dasselbe Resultat wie aus der Gasgleichung. Eine gelöste Substanz übt also auf eine semipermeable Membran denselben Druck aus, welchen man beobachten würde, wenn nach Entfernung des Lösungsmittels die Substanz in Gasform denselben Raum bei der gleichen Temperatur einnähme (Svenska Vet. Akad. Handl. 1886).

Bezeichnet man also mit P den osmotischen Druck einer gelösten Substanz, so ist

$$Pv = 0{,}821\ T \text{ Literatmosphären.}$$

Durch diese Erweiterung ist die „Gasgleichung" eines der umfassendsten und wichtigsten Gesetze der allgemeinen Chemie geworden.

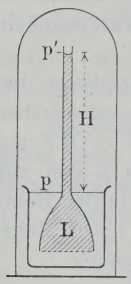
Indirekte Messungen des osmotischen Druckes. De Vries hat aus seinen Beobachtungen das empirische Resultat entnommen, daß die molekularen osmotischen Drucke (die isotonischen Koeffizienten) verschiedener gelöster Stoffe sich zueinander ungefähr verhalten wie die molekularen Gefrierpunkts- und

[1]) Eine Differenz von etwa 0,2 Atm., entsprechend 0,01 g-Mol. pro Liter, läßt sich durch die Volumveränderung des plasmolysierten Protoplasten noch nachweisen. Übrigens sei darauf aufmerksam gemacht, daß durch solche Messungen sich wohl die osmotischen Drucke plasmolytischer Grenzlösungen vergleichen lassen, aber die osmotischen Drucke im Innern der betreffenden Zellen nicht ohne weiteres bestimmt werden; noch weniger wird hierdurch der gesamte Innendruck des Protoplasmas angegeben, welcher nicht nur vom osmotischen Druck, sondern auch vom Quellungsdruck des Protoplasmas und dessen Oberflächenspannung (Zentraldruck) bestimmt wird (Pfeffer, Pflanzenphysiologie I, 116).

Dampfdruckerniedrigungen ihrer Lösungen. Dieser Satz ist durch die Untersuchungen von RAOULT und besonders von TAMMANN experimentell weiter bestätigt worden. Eine einfache theoretische Begründung des Zusammenhangs zwischen osmotischem Druck und Dampfdruck hat ARRHENIUS gegeben; der Gang seiner Ableitung soll hier kurz angegeben werden, da das Verständnis dieser Beziehung für den Pflanzenphysiologen in mehr als einer Hinsicht wertvoll ist.

Ein trichterförmiges Gefäß sei mit langem, aufsteigendem Rohr und unten mit einer halbdurchlässigen Membran versehen (Fig. 2). Es sei mit einer Lösung *L* gefüllt und in das entsprechende reine Lösungsmittel getaucht. Die halbdurchlässige Wand lasse das Lösungsmittel, nicht aber den gelösten Körper passieren. Der Apparat befindet sich unter einer luftleer gepumpten Glasglocke, und sei also nur von dem Dampf des Lösungsmittels umgeben. Ist bei der absoluten Temperatur *T* das Gleichgewicht eingetreten, wo also eine weitere Verdampfung weder aus der Lösung noch in die Lösung erfolgt, so muß der Dampfdruck p' über der Lösung kleiner sein als der Dampfdruck p des reinen Lösungsmittels, und zwar um das Gewicht der Dampfsäule von der Höhe *H* und dem Querschnitt 1 qcm.

Fig. 2.



Wir wollen zunächst das Gewicht dieser Dampfsäule berechnen.

Ist *M* das Molekulargewicht des Lösungsmittels, so ist das Gewicht eines Cubikcentimeters Dampf:

$$\frac{M}{1000 \times v}\,\text{g}. \quad \text{Hieraus erhält man} \quad \frac{Mp}{1000 \times 0{,}0821\ T}\,\text{g},$$

wenn man v aus der Gasgleichung $pv = 0{,}0821\ T$ berechnet.

Da der obige Ausdruck das spezifische Gewicht des Dampfes angibt, so ist das Gewicht der Dampfsäule von der Höhe *H* und dem Querschnitt 1:

$$\frac{H}{1000} \times \frac{Mp}{0{,}0821\ T}\,\text{g} = \frac{H}{1000} \times \frac{Mp'}{0{,}0821\ T} \cdot \frac{1}{76 \times 13{,}55}\,\text{Atm.} \quad \ldots \quad \text{(a)}$$

wenn wir anstatt p den bei verdünnten Lösungen davon wenig verschiedenen Wert p' einsetzen.

Andererseits ist, wie oben, der hydrostatische Druck der gehobenen Flüssigkeitssäule gleich dem osmotischen Druck *P* der Lösung. Beträgt das spezifische Gewicht derselben *s*, so ist also:

$$P = \frac{Hs}{76 \times 13{,}55}.$$

Setzen wir den Wert P/s in die Gleichung (a) für *H* ein, so erhalten wir für den Druck der Dampfsäule *H* pro Quadratcentimeter:

$$p - p' = \frac{P}{s} \cdot \frac{Mp'}{1000 \times 0{,}0821\ T}\,\text{Atm.},$$

und hieraus

$$P = \frac{p - p'}{p'} \cdot \frac{1000 \times 0{,}0821\ T \,.\, t}{M}\,\text{Atm.},$$

also die gesuchte Beziehung zwischen osmotischem Druck *P* und der relativen Dampfdruckerniedrigung $(p - p')$: p'.

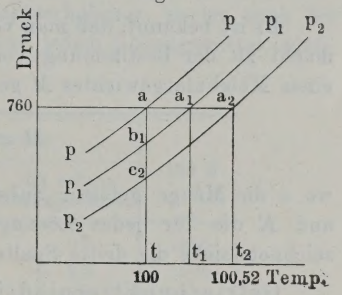
Es ist bereits erwähnt worden, daß die eben abgeleitete Proportionalität zwischen osmotischem Druck und Dampfdruck experimentell ge-

funden wurde, und daß es also tatsächlich möglich ist, aus der letzteren Größe die erstere zu ermitteln; indessen gehören diese Messungen nicht zu den einfachen, sobald eine erhebliche Genauigkeit gewünscht wird.

Es ist nach dem Gesagten ersichtlich, daß der Dampfdruck einer Lösung (von einer nicht flüchtigen Substanz) stets kleiner sein muß als der des Lösungsmittels. Hieraus folgt unmittelbar, daß die Lösung zu einer höheren Temperatur erhitzt werden muß, um ihren Dampfdruck dem Atmosphärendruck gleich zu machen. Der Siedepunkt einer Lösung liegt also stets über dem des reinen Lösungsmittels, und zwar um so höher, je konzentrierter die Lösung ist.

Die Parallelität zwischen Dampfdruckerniedrigung und Siedepunktserhöhung kann man sich mit Hilfe nebenstehender Fig. 3 leicht klar machen. Die Kurve pp stellt den Dampfdruck des Wassers in einem kleinen Temperaturintervall in der Nähe von 100° C dar. Durch $p_1 p_1$ wird die Dampfdruckkurve einer etwa 0,5 normalen wässerigen Lösung bezeichnet, durch $p_2 p_2$ die entsprechende Kurve einer etwa 1 normalen. Man findet die Siedepunkte der beiden Lösungen (bei 760 mm), wenn man vom Punkte a eine Parallele zur Abszisse zieht, welche die beiden Kurven in a_1 und a_2 schneidet. Durch diese Punkte fällt nun die Senkrechte zur Abszissenachse, welche diese in t_1 und t_2 trifft. Bei der Temperatur t stellt $a b_1$ die Dampfdruckerniedrigung der 0,5 normalen Lösung, $a c_2$ diejenige der 1 normalen dar. Solange es sich nur um kleine Werte handelt, können die Kurvenstrecken $b_1 a_1$ und $c_2 a_2$ als gerade und parallele Linien betrachtet werden, und wir erhalten dann:

Fig. 3.



$$a b_1 : a a_1 = a c_2 : a a_2,$$

d. h. die Dampfdruckerniedrigungen verhalten sich wie die Siedepunktserhöhungen.

Oben ist bereits besprochen worden, daß andererseits die Dampfdruckerniedrigungen von beispielsweise wässerigen Lösungen proportional mit ihren osmotischen Drucken und also auch mit den Konzentrationen sind.

Experimentell hat RAOULT zunächst nachgewiesen, daß die Siedepunktserhöhungen, die ein Lösungsmittel erfährt, proportional mit den Konzentrationen des gelösten Stoffes sind. Weiterhin ergab sich, daß hierbei die chemische Natur der gelösten Substanz nicht in Betracht kommt, sondern wie für die Dampfdruckerniedrigung nur die Anzahl der in der Volumeinheit gelösten Moleküle. Die Siedepunktserhöhung ist also ein Maß für den osmotischen Druck einer Lösung.

Löst man ein g-Molekül irgend einer chemischen Substanz (deren Moleküle durch das Lösungsmittel weder assoziiert noch dissoziiert werden) in einem Liter Lösungsmittel, so wird dessen Siedepunkt um einen konstanten Betrag erhöht. Diese Konstante,

die „molekulare Siedepunktserhöhung“, ist eine für jedes Lösungsmittel charakteristische Größe. Dieselbe läßt sich durch einen löslichen Stoff von bekanntem Molekulargewicht empirisch ermitteln, und ist in der ersten Reihe der folgenden Tabelle unter „Mol. Erh.“ angegeben.

	Mol. Erh.	Siedepunkt	100 E
Wasser	0,52°	100°	520
Benzol	2,67	80	2670
Chloroform	3,66	61	3660
Aceton	1,67	56	1670
Essigsäure	2,55	118	2530
Alkohol	1,15	78	1150

Es ist bekannt, daß man von dem Raoultschen Gesetz Anwendung macht zu der Bestimmung von Molekulargewichten. Die Berechnung eines Molekulargewichtes M geschieht nach der Formel:

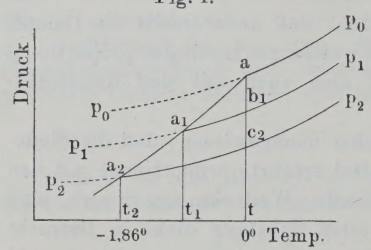
$$M = 100\,E\,\frac{s}{\Delta L},$$

wo s die Menge gelöster Substanz, L die Menge des Lösungsmittels und E die für jedes Lösungsmittel charakteristische Konstante bezeichnet [siehe die dritte Spalte obiger Tabelle][1]).

Gefrierpunktserniedrigung. Noch einfacher und genauer als durch die Siedepunktserhöhung können osmotische Drucke verdünnter Lösungen durch Messungen des Gefrierpunktes bestimmt werden.

Mit der Verminderung des Dampfdruckes und der Erhöhung des Siedepunktes muß notwendig die Erniedrigung des Gefrierpunktes proportional sein. Stellt in nebenstehender Fig. 4 $a p_0$ die Dampfdruckkurve des flüssigen Lösungsmittels, z. B. des Wassers dar und $a_2 a$ die Dampfdruckkurve des erstarrten Lösungsmittels, also des Eises, so ist der Punkt a, in welchem beide Kurven sich schneiden, der Gefrierpunkt des reinen Lösungsmittels. Im Gefrierpunkt besitzen festes Lösungsmittel (Eis) und Flüssigkeit gleichen Dampfdruck. Die Kurven $p_1 p_1$ und $p_2 p_2$ stellen die Dampfdruckkurven einer 0,5normalen bzw. 1normalen Lösung dar, sie schneiden die Dampfdruckkurve des Eises

Fig. 4.



[1]) Eingehende Vorschriften über die Ausführung der Molekulargewichtsbestimmungen, um deren Methodik sich bekanntlich E. Beckmann besonders verdient gemacht hat, findet man in Ostwald-Luther, Physiko-chemische Messungen, 2. Aufl., Leipzig 1902, und in W. A. Roth, Physikalisch-chemische Übungen; Hamburg 1907.

in den Punkten a_1 und a_2, welchen die Temperaturen t_1 und t_2 entsprechen. Analog wie oben läßt sich der Figur die Gleichung entnehmen:

$$ab_1 : ac_2 = tt_1 : tt_2.$$

In Worten: Die Erniedrigungen des Gefrierpunktes (tt_1 und tt_2) verhalten sich zueinander wie die Erniedrigungen des Dampfdruckes (ab_1 und ac_2).

Wir können jetzt die Entwickelungen der Seiten 6 bis 8 so zusammenfassen: Lösungen gleichen osmotischen Druckes (isotonische Lösungen) des gleichen Lösungsmittels haben gleichen Siede- und Gefrierpunkt und bei gleicher Temperatur gleichen Dampfdruck.

Aus Fig. 4 läßt sich entnehmen, daß der Gefrierpunkt einer 1normalen wässerigen Lösung um 1,86° tiefer liegt als derjenige des reinen Wassers. Wie die molekulare Siedepunktserhöhung, so ist auch die molekulare Gefrierpunktserniedrigung eine jedem Lösungsmittel eigentümliche Konstante.

	Gefrierpunkt		100 E
	einer 1 norm. Lösung	des reinen Lösungsmittels	
Wasser	— 1,86°	0°	1850
Benzol	+ 0,4	+ 5,5	4900
Essigsäure	+ 12,8	+ 16,7	3900

Zur Berechnung des Molekulargewichtes aus der Gefrierpunktserniedrigung dient die Formel

$$M = 100\,E\,\frac{s}{\Delta L},$$

wo wiederum s die Anzahl Gramme gelöster Substanz, L die Anzahl Gramme des Lösungsmittels und E eine Konstante[1]) bezeichnet.

Vorschriften zur praktischen Ausführung solcher Messungen, sowie der Bestimmungen des Siedepunktes geben die erwähnten Hilfsbücher. Es sei nur noch auf BECKMANNS neuestes, sehr zweckmäßiges Modell seines Gefrierapparates, beschrieben in Z. f. physik. Chem. **44**, 169, verwiesen. Gefrierpunkte lassen sich mit dieser Anordnung unschwer auf 0,005° genau reproduzieren.

Will man Messungen an Pflanzensäften ausführen, so stehen oft nicht so große Flüssigkeitsmengen (etwa 20 ccm) zur Verfügung als zur BECKMANN-

[1]) Bekanntlich ist es 1885 VAN 'T HOFF gelungen, die von RAOULT empirisch gefundene Konstante E der molekularen Gefrierpunktserniedrigung aus der Gaskonstante R, der absoluten Schmelztemperatur T und der Schmelzwärme W des Lösungsmittels zu berechnen. Für Wasser erhält man so in sehr guter Übereinstimmung mit der empirischen Konstante den Wert 1,858°. In analoger Weise hat sich die Konstante E der molekularen Siedepunktserhöhung aus der absoluten Siedetemperatur und der Verdampfungswärme ableiten lassen.

schen Methode erforderlich sind. Man arbeitet dann zweckmäßig statt mit einem BECKMANN-Thermometer mit einem Thermoelement, welches den Vorzug kleiner Wärmekapazität besitzt.

Durch alle osmotischen Methoden, die direkten wie die indirekten, ermitteln wir die Zahl der in der Volumeinheit gelösten Moleküle, unabhängig von ihrer Art. Es muß also für gelöste Stoffe auch das DALTONsche Gesetz gelten: Sind gleichzeitig mehrere Stoffe in Lösung, so ist der osmotische Gesamtdruck derselben gleich der Summe der osmotischen Partialdrucke.

Schließlich muß noch eine andere Analogie zwischen den Gesetzen des osmotischen und Gasdrucks betont werden. Beide sind Grenzgesetze, welche streng nur in sehr hoher Verdünnung gelten, in höheren Konzentrationen aber ihre Gültigkeit verlieren. Noch in $^1/_2$normaler Lösung (von Nichtelektrolyten) kann man übrigens meist Proportionalität zwischen osmotischem Druck und Konzentration annehmen und somit mit praktisch ausreichender Genauigkeit die einfachen Gasgesetze anwenden.

Durchlässigkeit der Plasmahaut.

Es muß gleich hervorgehoben werden, daß semipermeable Membranen keineswegs allen gelösten Stoffen gegenüber undurchlässig sind. Die Tatsache, daß zahlreiche Substanzen in die lebende Zelle hineingelangen und sie wieder verlassen, während andere mehr oder weniger vollständig zurückgehalten werden, zeigt, daß die Tätigkeit gelöster Moleküle die Plasmawände zu passieren, irgendwie von ihrer chemischen Natur abhängt. Zuerst hat man mit M. TRAUBE die Größe, also das Molekularvolumen der Moleküle als die ausschlaggebende Eigenschaft angesehen und sich also die halbdurchlässige Wand rein mechanisch als Molekülsieb gedacht. Indessen entsprach diese Vorstellung bald nicht mehr den besonders von TAMMANN und WALDEN neu beigebrachten Tatsachen. Schon 1888 hatte DE VRIES gefunden, daß Glycerin zwar Plasmolyse hervorruft, daß diese aber nach einigen Stunden von selbst zurückgeht; das Glycerin dringt nämlich, wenn auch langsamer als das Wasser, in die Zelle ein, wodurch die anfängliche osmotische Druckdifferenz verschwindet. Selbst hochmolekulare Alkohole dringen, wie OVERTON gezeigt hat, rascher in die Zelle ein als einfache Salze.

OVERTON hat durch ein reiches Versuchsmaterial bewiesen, daß die Durchlässigkeit der lebenden Protoplasten auf Erscheinungen der auswählenden Löslichkeit zurückzuführen sind, und hat dadurch unsere Kenntnis von der Plasmolyse entscheidend gefördert.

In welcher Weise die Löslichkeit eines Stoffes in der Plasmahaut sein Durchdringungsvermögen bestimmt, geht aus folgendem von NERNST beschriebenen instruktiven Versuch hervor.

Bei einer Anordnung, welche etwa der Fig. 2 entspricht, befindet sich im Trichter eine Lösung von Benzol in Äther, außerhalb des Trichters das

reine Lösungsmittel Äther[1]). Der Trichter ist mit einer die beiden Flüssigkeiten trennenden tierischen oder pflanzlichen Membran verschlossen, welche mit Wasser getränkt ist. Diese Wasserhaut spielt die Rolle der semipermeablen Wand. Da nämlich Äther in Wasser erheblich löslich ist, so vermag er die Wasserschicht zu durchdringen. Dagegen wird Benzol, welches in Wasser sehr schwer löslich ist, von der Wasserschicht zurückgehalten, welche somit für den gelösten Körper undurchlässig, für das Lösungsmittel durchlässig ist.

Durch viele Versuche zeigte Overton, daß diejenige Schicht des Protoplasmas, welche die Permeabilität bedingt, annähernd dasselbe Lösungsvermögen besitzt wie Cholesterine, Lecithine und die ihnen nahestehenden Stoffe Protagon und Cerebrin. Diese Stoffe hat Overton wegen ihrer fettartigen Lösungsfähigkeit als Lipoide zusammengefaßt. Dieselben unterscheiden sich von den echten Fetten durch gewisse Eigentümlichkeiten ihres Lösungsvermögens; so löst Lecithin bei gewöhnlicher Temperatur über 40 Proz. Wasser, während fette Öle nur Spuren davon aufnehmen. (Wasserhaltiges Lecithin wird nach Nathansohn [Jb. wiss. Bot. 40] für eine Reihe solcher Körper durchlässig, welche in trockenem Lecithin nicht gelöst werden.) Besonders beweisend hält Overton das Verhalten der Anilinfarben: Während die basischen Farbstoffe aus verdünnter wässeriger Lösung (1:100 000) sowohl vom Plasma absorbiert als auch von den Lipoiden gelöst werden, vermögen die sulfosauren Farbstoffe weder die Plasmaschicht zu durchdringen noch sich in Lecithin und Cholesterin zu lösen (Jb. wiss. Bot. 34).

Da übrigens die wenigsten Stoffe in den Lipoiden vollkommen unlöslich sein werden, so dürften auch wenige von den Protoplasmahäuten vollkommen zurückgehalten werden; vielmehr müssen wir annehmen, daß viele der in Lipoiden schwer oder scheinbar unlöslichen Substanzen und besonders Salze die lipoide Schicht, wenn auch mit entsprechender Langsamkeit passieren können. Overton betont, daß für die Theorie der osmotischen Eigenschaften der lebenden Zelle die Ermittelung der Geschwindigkeit des Eindringens langsam diffundierender Stoffe von der größten Bedeutung ist, und gerade in der Aufstellung der empirischen Regeln über den Parallelismus zwischen der chemischen Konstitution von Verbindungen und der Geschwindigkeit ihres Eindringens in die Zelle liegt der Schwerpunkt der Overtonschen Arbeiten, die bei weiterer quantitativer Ausarbeitung zweifellos noch wichtige Aufschlüsse liefern werden.

Die Frage, welche Schicht des Protoplasten für die Permeabilität maßgebend ist, kann dahin beantwortet werden, daß nicht die ganze Plasmaschicht, sondern nur deren äußerster Teil die Aufnahme der Stoffe regelt. Die Geschwindigkeit des Eindringens ist nämlich von der Dicke der Plasmaschicht, welche zwischen 1 und 20 μ variiert, fast unabhängig. Daß spezifische Verschiedenheiten in der Zusammensetzung der

[1]) Die beiden Flüssigkeiten müssen mit Wasser gesättigt sein, damit nicht die Wasserschicht der Membran zerstört wird.

Plasmahäute vorkommen, läßt sich nicht bestreiten, wenn auch die große Mehrzahl übereinstimmende Eigenschaften zeigt.

Über die Erhöhung der Permeabilität durch Aluminiumsalze siehe Fluri, Flora 99.

Die osmotischen Drucke, welche in Pflanzenzellen gefunden werden, schwanken meist zwischen 5 und 10 Atm., wenn auch Drucke von 3 und solche bis 20 Atm. vorkommen. Auch bei einer und derselben Zelle ist der osmotische Druck nicht konstant, sondern ist periodischen und anderen Schwankungen unterworfen, welche mit den chemischen Vorgängen in der Zelle eng verknüpft sind.

Daß die Aufrechterhaltung gewisser Druckgrenzen für die Lebensfähigkeit jeder Zelle die größte Bedeutung besitzt, ist eine bekannte, pflanzenphysiologische Tatsache. Weitgehende Wasserabgabe ruft eine abnorme Verminderung des Turgors hervor, welcher ja die Festigkeit und Weiterbildung junger Pflanzenteile bedingt. Andererseits kann Wasseraufnahme schließlich über die Grenzen der Elastizität der Zellwände führen und hat dann deren Verletzung zur Folge. Das nähere Eingehen auf die Rolle des Turgors bei Bewegungs- und Wachstumserscheinungen u. dgl. würde über den Rahmen dieses Kapitels hinausgehen und kann hier um so eher unterbleiben, als wir auf diese Verhältnisse, welche übrigens in den Lehrbüchern der Pflanzenphysiologie sehr ausführlich dargestellt werden, im III. Teil dieses Buches (Kap. X) noch zurückkommen. Dagegen müssen wir uns im nächsten Kapitel eingehend mit dem Zusammenhang zwischen osmotischem Druck und chemischem Gleichgewicht beschäftigen. Wir werden im osmotischen Druck einen für alle chemischen Vorgänge ausschlaggebenden Faktor finden.

Diffusion und Verteilung.

Während oben erwähnt wurde, daß für den osmotischen Gesamtdruck der Zellen immerhin ein gewisser Mittelwert von 5 bis 10 Atm. angegeben werden kann, ist der Anteil, welchen die einzelnen Substanzen des Zellinnern daran haben, außerordentlich verschieden. Wir kennen ja die Fähigkeit vieler Pflanzenteile, einzelne Stoffe, wie Salze, Säuren, Kohlehydrate, vorzugsweise anzusammeln; in solchen Organen sind also die Konzentrationen dieser Stoffe und somit ihre osmotischen Partialdrucke relativ hohe.

Es ist nun zu fragen, wie einerseits die Ausgleichungen, andererseits die Differenzierungen der osmotischen Partialdrucke bzw. der Konzentrationen zustande kommen.

Der Ausgleich von Konzentrationsverschiedenheiten geschieht durch Diffusion. Wie Gase ein gegebenes Volumen so erfüllen, daß alle Raumteile in bezug auf Konzentration bzw. Druck übereinstimmen, so hat auch jeder gelöste Körper das Bestreben, sich innerhalb eines Lösungsmittels möglichst gleichmäßig zu verbreiten. Schichtet man über eine Kupfersulfatlösung Wasser, so beobachtet man, wie die anfangs

scharfe Grenze verschwindet, indem das Kupfersalz in dem reinen Wasser so lange vordringt, bis die beiden Schichten homogen geworden sind. Die treibende Kraft ist im letzteren Falle der osmotische Druck, genau wie im ersteren Falle der Gasdruck.

Gelöste, ebenso wie gasförmige Stoffe diffundieren nämlich stets von Stellen höheren zu Stellen niedrigeren (osmotischen) Druckes. Mit dem Druckgefälle (Druckdifferenz pro Längeneinheit) dp/ds bzw. mit dem Konzentrationsgefälle dc/ds ist die Geschwindigkeit, mit welcher Stoffe diffundieren, proportional. Bedeutet also q den Querschnitt eines Diffusionszylinders, so ist die Menge gelöster Substanz dS, welche in der Zeiteinheit dt durch den Querschnitt wandert:

$$dS = q \cdot K \frac{dc}{ds} \cdot dt \text{ (Fick'sches Gesetz).}$$

K ist eine für jeden Stoff charakteristische Konstante. Diese Diffusionskonstante, das Maß für die Beweglichkeit eines gelösten Moleküls, ist um so größer, je geringer der Reibungswiderstand zwischen dem Molekül und dem Lösungsmittel ist. Solche Reibungswiderstände sind wegen der außerordentlich feinen Verteilung, also großen Oberfläche gelöster Körper sehr bedeutend, sie zählen nach Millionen Kilogrammen. Die Diffusionsgeschwindigkeit in Lösungen ist demgemäß, wie auch die direkte Beobachtung etwa an farbigen Stoffen zeigt, sehr gering. Die Konstante K ist umgekehrt proportional der Wurzel aus dem Molekulargewicht der diffundierenden Stoffe (Hüfner; Euler, Wiedemanns Annalen, Jubelbd. 1897).

Die einfache Beziehung zwischen Diffusionsgeschwindigkeit und Konzentrationsgefälle findet man indessen nur in verdünnten Lösungen; mit zunehmendem Gehalt treten Abweichungen ein, und gleichzeitig anwesende gelöste Stoffe können durch Wechselwirkungen verschiedener Art die Proportionalität zwischen Konzentration und osmotischem Druck aufheben, wodurch manchmal Diffusion gegen das Konzentrationsgefälle zustande kommt (Abegg, Z. f. physik. Chem. **11**, 248). Im tierischen wie im pflanzlichen Organismus, wo übrigens die Diffusionsvorgänge eine äußerst wichtige Rolle spielen, liegen die Verhältnisse noch komplizierter. Während tote Häute, Tonwände, sogar Gelatineschichten die Diffusion von Salzen und anderen Kristalloiden nicht wesentlich hindern, üben lebende Membranen auf den Verlauf des Diffusionsstromes oft den größten Einfluß aus, welcher indessen seiner Natur nach noch ganz unbekannt ist. Dazu kommt der Umstand, daß sich zu beiden Seiten der Scheidewände oft verschieden zusammengesetzte Flüssigkeiten befinden, welche somit verschiedene Lösungsmittel darstellen; auch die hierdurch hervorgerufenen abnormen Diffusionsströme führen in Pflanzenteilen. Differenzierungen und lokale Anhäufungen von einzelnen Substanzen herbei und sind deswegen nicht ohne Bedeutung.

Verteilungsgleichgewicht. Es handelt sich in diesen Fällen um die Verteilung eines gelösten Körpers zwischen zwei Lösungsmitteln:

Schichtet man die Lösung z. B. eines Farbstoffes in Benzol, über die gleichkonzentrierte Lösung dieses Körpers in Wasser, so beobachtet man die Diffusion des Farbstoffes in diejenige Schicht, in welcher er löslicher ist. Durch die Diffusion wird also das sogenannte Verteilungsgleichgewicht hergestellt.

Wie Berthelot und Jungfleisch (Ann. Chim. Phys. [4] **26**, 1872) festgestellt haben, verteilt sich ein Stoff bei bestimmter Temperatur zwischen zwei Lösungsmitteln in einem konstanten Verhältnis, unabhängig von den absoluten Mengen des gelösten Stoffes. Schüttelt man z. B. wechselnde Brommengen mit Wasser und Schwefelkohlenstoff bis zur Einstellung des Gleichgewichtes, so enthält ein Volumen Schwefelkohlenstoff 80mal soviel Brom als ein Volumen Wasser [1]).

Es ist eine wichtige und leicht verständliche Tatsache, daß dieses Verteilungsverhältnis eines Stoffes gleich ist dem Verhältnis seiner Löslichkeiten in den beiden Lösungsmitteln.

Ein Spezialfall der Verteilung liegt vor, wenn eine Flüssigkeit mit einem darin löslichen Gas, also etwa Wasser in einer Sauerstoffatmosphäre, geschüttelt wird. Das Gas verteilt sich hier zwischen dem Wasser und dem „Vakuum", und das Henrysche Gesetz besagt bekanntlich, daß z. B. zwischen der Konzentration (oder dem osmotischen Druck) des Sauerstoffs im Wasser und der Konzentration (bzw. dem Gasdruck) in der darüber befindlichen Atmosphäre ein konstantes Verhältnis besteht.

Da, wie S. 10 erwähnt wurde, nach Dalton sowohl der osmotische wie der Gasdruck (in gewissen Grenzen) von der Gegenwart eines zweiten chemisch indifferenten Körpers unabhängig sind, so verteilen sich auch zwei oder mehrere Gase unabhängig voneinander zwischen „Vakuum" und Lösungsmittel nach Maßgabe ihrer Partialdrucke.

Kap. II. Massenwirkungsgesetz. Dissoziation.

Vergast man 1 g-Mol. Chlorammonium (53,5 g) in einem Gefäß von 1 Liter Inhalt und hält die Temperatur konstant, z. B. bei 400°, so kann man durch gewisse Methoden nachweisen, daß die Gasmasse außer einer (relativ geringen) Menge gasförmigen Ammoniumchlorids noch Salzsäure und Ammoniak enthält. Würde man andererseits ein zweites, ebenso großes Gefäß bei der gleichen Temperatur mit einer Mischung von 1 g-Mol. Salzsäure und 1 g-Mol. Ammoniak füllen, so ließe sich nachweisen, daß ein (kleiner) Teil der Salzsäure und des Ammoniaks sich zu Ammoniumchlorid vereinigt hat.

---

[1]) Die konstante Verteilung findet übrigens für jede Molekülart unabhängig statt, wodurch die Verhältnisse dann modifiziert werden, wenn der zu verteilende Stoff in einem der beiden Lösungsmittel sich dissoziiert oder Doppelmoleküle bildet (Nernst, Z. f. physik. Chem. **8**).

Im ersteren Falle hat die Reaktion

$$NH_4Cl \longrightarrow NH_3 + HCl$$

stattgefunden (der Pfeil gibt die Richtung der Reaktion an), im letzteren Falle ist der entgegengesetzte Vorgang eingetreten:

$$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl.$$

Solche Reaktionen, welche in zwei verschiedenen Richtungen verlaufen können, nennt man umkehrbar oder reversibel und deutet die Umkehrbarkeit in der chemischen Gleichung dadurch an, daß man das Gleichheitszeichen (=) durch $\rightleftarrows$ ersetzt. Jede derartige reversible Spaltung einer Molekülart, z. B. von NH_4Cl in zwei oder mehrere neue Moleküle, wird als Dissoziation bezeichnet.

Wartet man hinreichend lange und untersucht dann das Gasgemisch in beiden Gefäßen quantitativ, so findet man in beiden Versuchen übereinstimmende Mengen einer jeden Molekülart. Es wird also ein und dasselbe Gleichgewicht zwischen den drei beteiligten Substanzen erreicht, gleichviel ob man von den Spaltungsprodukten HCl und NH_3 oder vom Salmiak selbst ausgeht.

Welches auch die ursprünglichen absoluten Mengen der drei Komponenten sein mögen, so steht bei eingetretenem Gleichgewicht stets die Konzentration C_1 des Ammoniumchlorids zu dem Produkt $C_2 \times C_3$ der Salzsäure- und Ammoniakkonzentration in einem gewissen (bei gegebener Temperatur) unveränderlichen Verhältnis.

Daß diese Beziehung zutreffen muß, läßt sich sowohl thermodynamisch streng beweisen, als auch aus der kinetischen Gastheorie folgendermaßen anschaulich ableiten:

Gleichgewicht tritt offenbar dann ein, wenn die Anzahl n_1 der in der Zeiteinheit sich spaltenden NH_4Cl-Moleküle ebenso groß ist wie die Anzahl n_2 der aus HCl und NH_3 sich bildenden.

Nun ist die Anzahl n_1 der während der Zeiteinheit in jedem Liter zerfallenden NH_4Cl-Moleküle offenbar proportional mit der Anzahl der überhaupt darin vorhandenen, also:

$$n_1 = k_1 C_1.$$

Andererseits muß zur Neubildung jedes Moleküls NH_4Cl ein Molekül NH_3 mit einem Molekül HCl zusammenstoßen. Die Anzahl n_2 der in der Zeiteinheit gebildeten NH_4Cl-Moleküle ist somit proportional mit der Anzahl solcher Zusammenstöße; diese sind ihrerseits für jedes einzelne HCl-Molekül proportional mit der Konzentration C_2 der NH_3-Moleküle, und bei einer Konzentration C_3 der HCl-Moleküle C_3mal so groß, also:

$$n_2 = k_2 C_2 C_3.$$

Bedingung für das Gleichgewicht ist (siehe oben), daß

$$n_1 = n_2,$$

dann wird:

$$k_1 C_1 = k_2 C_2 C_3$$

und (wenn $k_1 : k_2 = K$)

$$C_1 K = C_2 C_3,$$

das heißt: Das Verhältnis zwischen der Konzentration des Ammoniumchlorids C_1 und dem Produkt aus den Konzentrationen der Salzsäure und des Ammoniaks $C_2 C_3$ ist (bei gegebener Temperatur) konstant, welches auch die absoluten Konzentrationen sein mögen.

In ganz analoger Weise läßt sich die Gleichgewichtsgleichung für andere Reaktionen ableiten.

Wir betrachten einen Fall, in welchem sämtliche Reaktionskomponenten sich in homogener Lösung bzw. Mischung befinden. Essigsäure und Äthylalkohol bilden bekanntlich unter Wasseraustritt Äthylacetat. Die Reaktion verläuft indessen nicht vollständig, da andererseits Äthylacetat durch Wasser in Alkohol und Säure gespalten wird. An dieser umkehrbaren Reaktion

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightleftarrows C_2H_5OH + CH_3COOH$$

sind vier Stoffe beteiligt, von denen zwei in der einen und zwei in der anderen Richtung reagieren. Werden, wie oben, die Konzentrationen der vier Komponenten mit C bezeichnet, so fordert das Massenwirkungsgesetz

$$K \cdot C_{\text{Äthylacetat}} \cdot C_{\text{Wasser}} = C_{\text{Alkohol}} \cdot C_{\text{Essigsäure}} \quad \ldots \quad \text{(a)}$$

Der Ausdruck besagt, daß sich in einem gegebenen Volumen um so mehr Äthylacetat bilden muß, je mehr Alkohol und Essigsäure, und je weniger Wasser vorhanden ist. Mischt man von vornherein 1 g-Mol. Äthylalkohol und 1 g-Mol. Essigsäure, so zeigt der Versuch, daß Gleichgewicht dann eintritt, wenn $^2/_3$ des Alkohols und der Säure umgewandelt worden sind. Beim Gleichgewicht haben wir dann folgende Konzentrationen:

$$C_{\text{Äthylacetat}} = {}^2/_3, \qquad C_{\text{Alkohol}} = {}^1/_3,$$
$$C_{\text{Wasser}} = {}^2/_3, \qquad C_{\text{Essigsäure}} = {}^1/_3,$$

woraus sich der Zahlenwert der Konstanten berechnet:

$$K = \frac{{}^1/_3 \cdot {}^1/_3}{{}^2/_3 \cdot {}^2/_3} = {}^1/_4.$$

Wird eine Molekülart in zwei gleiche Teilmoleküle gespalten, etwa Maltose in zwei Moleküle Glucose, so ist, ganz in Analogie mit obigem Fall:

$$K = \frac{C_{\text{Glucose}} \cdot C_{\text{Glucose}}}{C_{\text{Maltose}} \cdot C_{\text{Wasser}}} = \frac{C^2_{\text{Glucose}}}{C_{\text{Maltose}} \cdot C_{\text{Wasser}}} \text{ oder } = \frac{[\text{Glucose}]^2}{[\text{Maltose}]\,[\text{Wasser}]},$$

wenn die Konzentration der Stoffe statt mit C durch [ ] bezeichnet wird.

Wenn überhaupt m Moleküle A sich mit n Molekülen B ... so umsetzen, daß p Moleküle R und q Moleküle S ... entstehen nach der Gleichung

$$mA + nB + \cdots \rightleftarrows pR + qS + \cdots,$$

so gilt für das Gleichgewicht

$$K = \frac{[A]^m \times [B]^n \ldots}{[R]^p \times [S]^q \ldots}.$$

Dieses ist der allgemeine Ausdruck des Massenwirkungsgesetzes (Guldberg und Waage, 1867).

Bei vielen Reaktionen, besonders Hydrolysen, befindet sich Wasser als Lösungsmittel von vornherein in erheblichem Überschuß zugegen. Dann kann diejenige Wassermenge, welche durch die Reaktion gebildet wird oder verschwindet, vernachlässigt und die Gesamtkonzentration des Wassers als konstant angenommen werden. Es vereinfacht sich dann die Gleichung (a) S. 16 zu

$$K' = \frac{[\text{Essigsäure}]\,[\text{Alkohol}]}{[\text{Äthylacetat}]}.$$

Aus dem gleichen Grunde ergibt sich für die Reaktion:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows CO_3H_2$$

die einfache Beziehung: $K'.CO_2 = CO_3H_2$; die Konzentration von Kohlendioxyd und Kohlensäure sind also einander (bei gegebener Temperatur) proportional; das gleiche Verhältnis muß zwischen NH_3 und NH_4OH herrschen.

Nicht immer bemerken wir die beiden entgegengesetzten Reaktionen, welche zum Gleichgewicht führen. Oft ist der Wert der Konstanten K so groß oder so klein, daß der Vorgang fast vollständig den einen oder anderen Grenzzustand erreicht; so läßt sich z. B. nach der Inversion einer verdünnten Rohrzuckerlösung durch starke Säuren kein Rohrzucker mehr in der Lösung nachweisen.

Aber selbst wenn die Gleichgewichtskonstante von 1 nicht allzu weit entfernt liegt, kann eine Reaktion praktisch vollständig verlaufen, nämlich dann, wenn der sich bildende Körper sehr schwer löslich ist. Der Anteil der Substanz, welcher ausgefallen ist, kann sich an dem chemischen Gleichgewicht nicht mehr beteiligen; die aktive Masse eines schwer löslichen Körpers besteht ja nur in seiner geringen löslichen Menge (sie ist konstant, wenn der feste Körper im Überschuß vorhanden ist). Dem Massenwirkungsgesetz zufolge gewinnt also die Reaktion, welche zur Bildung eines schwer löslichen bzw. kolloiden Körpers führt, die Oberhand. Dies ist für viele pflanzenphysiologische Vorgänge, wie z. B. die Stärkebildung, von der größten Bedeutung.

Auch in anderer Weise, als durch Ausfallen in fester Form, kann sich ein Stoff stetig aus dem System entfernen, in welchem er durch eine chemische Reaktion gebildet wird. Nicht selten geschieht dies in pflanzlichen Zellen oder Geweben durch Diffusion, oft aber auch dadurch, daß der entstehende Stoff seinerseits sofort wieder chemisch gebunden wird. In diesen beiden physiologisch wichtigen Fällen kann eine Reaktion, welche an und für sich bald in einer Gleichgewichtslage zum Stillstand kommen würde, ununterbrochen in einer Richtung weiter verlaufen. Man gelangt dann nicht selten zu einem in bezug auf diesen Stoff *a* stationären Zustande, in welchem pro Zeiteinheit ebensoviel gebildet wird als (durch Diffusion oder chemische Veränderung) ver-

schwindet; seine Menge bleibt also in einem gegebenen Raumteile konstant. Wir kommen im Kapitel VI bei Behandlung der Reaktionsgeschwindigkeit auf diese Verhältnisse zurück.

Kap. III. Elektrolytische Dissoziation.

Von dem Befund von DE VRIES, daß äquimolekulare Lösungen isotonisch sind (S. 5), weicht eine große Klasse von Körpern, zu denen fast alle Salze gehören, erheblich ab. Ihr osmotischer Druck erwies sich größer als sich erwarten ließ, die Zahl der in der Raumeinheit enthaltenen Moleküle mußte also höher bzw. ihr Molekulargewicht kleiner sein, als ihrer einfachen Molekularformel entspricht. DE VRIES, welcher dies beobachtet hatte, stellte für eine Reihe von Salzen den Grad der Abweichung fest, indem er den „isotonischen Koeffizienten" berechnete, also die Zahl, mit welcher das gefundene zu kleine Molekulargewicht multipliziert werden muß, um den normalen Wert zu erhalten. Entsprechende Abweichungen ergaben die Messungen des Dampfdruckes, des Gefrier- und Siedepunktes, welche RAOULT an Lösungen dieser Körper anstellte; der von VAN 'T HOFF diesen Körpern beigelegte Faktor i gibt an, um wieviel ihr osmotischer Druck den theoretischen übersteigt.

Bald darauf (1887) gelang es ARRHENIUS, dieses Rätsel zu lösen, indem er zeigte, daß die anormalen Körper sämtlich Elektrolyte sind und in dem Maße in elektrisch geladene Ionen zerfallen, in welchem sie von VAN 'T HOFFS Theorie abweichen.

Den Dissoziationsgrad eines Salzes, also denjenigen Bruchteil, welcher in Ionen dissoziiert ist, ermittelte ARRHENIUS bekanntlich aus dem elektrischen Leitvermögen der Lösungen; man bezeichnet ihn mit γ.

Ist z. B. in einer 1 norm. Lösung von NaCl der Dissoziationsgrad $\gamma = 0{,}7$, sind also $^7/_{10}$ des Salzes in $^+Na + {}^-Cl$ gespalten, so sind nunmehr insgesamt $1 + 0{,}7$ g-Mol. im Liter Lösung vorhanden, und da den Ionen alle Eigenschaften der freien Moleküle zukommen, so muß auch der osmotische Druck einer 1 norm. Natriumchloridlösung 1,7 mal größer sein als sich aus der Molekularformel NaCl berechnet.

Daraus ergibt sich die Bedeutung des VAN 'T HOFFschen Koeffizienten i; es gilt für sogenannte binäre Elektrolyte, d. h. solche, welche in zwei Ionen zerfallen, die Beziehung

$$i = 1 + \gamma.$$

Bei tertiären Elektrolyten, welche, wie etwa $CaCl_2$, sich in drei Ionen spalten können, ist, wie leicht ersichtlich, $i = 1 + 2\gamma$.

Additive Eigenschaften der starken Elektrolyte. Gemäß der Dissoziationstheorie kann jede verdünnte Lösung eines vollständig dissoziierten binären Elektrolyten als eine Mischung zweier Molekül-

arten angesehen werden, nämlich der beiden Ionen. Hieraus folgt direkt, daß die Eigenschaften eines gelösten Elektrolyten sich aus denen der beiden in Lösung befindlichen Ionen additiv zusammensetzen müssen. Dieser Satz hat sich vielfach auf das schärfste bestätigt. Abgesehen von der Additivität der rein chemischen Eigenschaften, welche sich besonders darin kundgibt, daß z. B. fast alle analytisch wichtigen Vorgänge Ionenreaktionen sind, sei hier nur an Ostwalds Beweis für die Additivität der Lichtabsorption farbiger Salze und an F. Kohlrauschs Gesetz erinnert, welches besagt, daß das Leitvermögen einer (verdünnten) Salzlösung sich zusammensetzt aus dem Leitvermögen der Ionen.

Ganz besonders interessieren uns jedoch hier alle diejenigen Tatsachen, welche zeigen, daß die physiologischen Wirkungen der Salzlösungen sich aus denjenigen des Anions und des Kations additiv zusammensetzen. Die ersten Versuche in dieser Richtung verdanken wir Paul und Krönig, welche an Sporen von Milzbrandbakterien zeigen konnten, daß die desinfizierende Kraft von Quecksilbersalzen nicht von der totalen Quecksilbermenge abhängt, sondern von der Konzentration der Hg-Ionen.

Später haben Jacques Loeb und E. Overton sehr bemerkenswerte Fälle von additiven Einflüssen bei tierphysiologischen Vorgängen nachgewiesen. Von pflanzenphysiologischen Arbeiten sind besonders diejenigen von Kahlenberg, Trues und Heald zu erwähnen (Bot. Gaz. 22). Ihre Versuche haben ergeben, daß es von der Konzentration der Wasserstoffionen abhängt, welche Konzentrationen C verschiedener Säuren erforderlich sind, um noch eine Vergiftung von Samen zu erzielen:

	Pisum	*Zea Mays*
HCl, HNO_3, H_2SO_4 . . $C =$	$^1/_{22800}$	$^1/_{3200}$
$C_2H_4O_2$ (Essigsäure)	$^1/_{3200}$	$^1/_{400}$

Andererseits wird bei vielen Samenarten, wie *Sagittaria sagittifolia* und *Sagittaria platyphylla*, durch kurze Behandlung mit verdünnten Säurelösungen die Keimung beschleunigt, und A. Fischer (Bot. Ber. 25) hat gezeigt, daß die am stärksten dissoziierten Säuren auch den kräftigsten physiologischen Effekt ausüben. Eine Proportionalität zwischen der Konzentration der H-Ionen und der Wirkung der Säuren wurde allerdings, teilweise infolge zahlreicher störender Einflüsse, in keiner der erwähnten Arbeiten gefunden und war wohl auch nicht zu erwarten.

Dissoziationskonstante. Auf die elektrolytische Dissoziation, welche ja einen reversibeln Vorgang darstellt, können wir ohne weiteres Guldberg-Waages Gesetz anwenden. Starke Elektrolyte zeigen allerdings in quantitativer Hinsicht scheinbar Abweichungen von diesem Gesetz, welche bisher noch keine Erklärung gefunden haben. Indessen gestattet uns das Massenwirkungsgesetz, alle tatsächlich beobachteten

Gleichgewichte zwischen Salzen, Basen und Säuren zu verstehen und zu berechnen.

Wir betrachten zuerst einen binären Elektrolyt, z. B. Essigsäure. Dieselbe spaltet sich nach der Formel:

$$CH_3.COOH \rightleftarrows {}^-CH_3.COO + {}^+H.$$

In einer 0,01 normalen Essigsäurelösung ist der Dissoziationsgrad $\gamma = 0{,}0412$; in der Lösung finden sich deswegen folgende Konzentrationen:

$$[{}^+H] = [{}^-Ac] = 0{,}01 \times \gamma = 0{,}000412$$

$$[\text{undissoziierte Essigsäure, } CH_3COOH] = 0{,}01\,(1-\gamma) = 0{,}009588.$$

Nach dem Massenwirkungsgesetz erhalten wir für das Gleichgewicht zwischen Wasserstoffionen, Acetationen und Essigsäure:

$$[{}^+H] \times [{}^-Ac] = K\,[CH_3.COOH].$$

Aus

$$[0{,}000412]^2 = K\,[0{,}009588]$$

findet man

$$K = 0{,}0000178 = 1{,}78 \cdot 10^{-5}.$$

Für gelöstes Ammoniak (Ammoniumhydrat), welches sich elektrolytisch dissoziiert, nach dem Schema

$$NH_4OH \rightleftarrows {}^+NH_4 + {}^-OH$$

erhalten wir analog:

$$[{}^+NH_4] \times [{}^-OH] = K\,[NH_4OH].$$

Allgemein gilt, wenn $[{}^+J]$, $[{}^-J]$ und $[E]$ die Konzentrationen der Kationen, der Anionen und des nicht dissoziierten Teiles eines Elektrolyten bedeuten:

$$[{}^+J] \times [{}^-J] = K[E] \quad \text{oder} \quad [J]^2 = K[E].$$

Bezieht sich die Gleichgewichtskonstante K auf eine elektrolytische Dissoziation, so nennt man sie (elektrolytische) Dissoziationskonstante oder Dissoziationskoeffizienten.

Stärke der Basen und Säuren. Es ist charakteristisch für alle Säuren, daß sie bei der elektrolytischen Dissoziation Wasserstoffionen bilden. Die den Säuren gemeinsamen Eigenschaften beruhen gerade auf der Gegenwart dieser Wasserstoffionen. Ebenso sind es die Hydroxylionen, welche den Basen ihre basischen Eigenschaften verleihen. Daraus kann man schließen, daß eine Säure oder eine Base um so stärker sein muß, je mehr freie Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen sie in Lösung bildet, und folglich bestimmt sich die Stärke der Säuren und Basen nach ihrem Dissoziationsgrad.

In äußerst großen Verdünnungen wird die Dissoziation aller Säuren und Basen vollständig, und unter diesen Verhältnissen müssen also alle gleich stark sein. Mit steigender Konzentration nimmt die Dissoziation stets ab, aber in sehr verschiedenem Grad bei den verschiedenen Säuren und Basen. Im Dissoziationskoeffizienten K besitzen wir indessen eine Konstante, welche selbst unabhängig von der Verdünnung ist und ein Maß darstellt für den Einfluß der Verdünnung

auf den Dissoziationsgrad. Der Dissoziationskoeffizient ist somit ein exaktes Maß für die Stärke oder Affinität einer Base oder Säure. Man bezeichnet ihn deswegen auch als Affinitätskoeffizienten (Wilh. Ostwald, 1889).

Man teilt allgemein die Säuren und Basen in starke und schwache, obwohl Übergänge vorhanden sind. Zu den starken Säuren rechnet man bekanntlich HCl, HBr, HJ, HNO_3, ferner $HClO_3$, $HClO_4$, $HMnO_4$, $H_4Fe(CN)_6$ und H_2SO_4; die wichtigsten starken Basen sind KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, sowie die quaternären Ammoniumbasen. Bei den genannten Elektrolyten, sowie bei fast allen Salzen, auch bei denen der schwachen Säuren und Basen, ist der Dissoziationsgrad ungefähr gleich groß.

Dissoziationsgrad γ		Konzentration	Dissoziationsgrad γ			
CH_3COOH	NH_4OH		HCl	NaOH	KNO_3	KAc
0,0132	0,014	1,00 norm.	0,79	0,77	0,64	0,63
0,0412	0,042	0,10 „	0,92	0,88	0,84	0,83
0,118	0,119	0,001 „	0,99	0,99	0,98	0,97

Schon erheblich schwächer als obige Stoffe sind solche Säuren wie H_3PO_4, H_2SiO_3, Oxalsäure, Weinsäure und unter den Basen beispielsweise $Mg(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, Piperidin und viele Alkaloide.

Schwache Elektrolyte bilden die Mehrzahl aller organischen Säuren, wie z. B. Ameisensäure und Essigsäure; ferner Ammoniak und die meisten organischen Basen.

Noch schwächer als Essigsäure sind z. B. Kohlensäure, Borsäure, Cyanwasserstoffsäure und Phenole, wie die folgenden, mit einer Million multiplizierten Dissoziationskonstanten ($K.10^6$) zeigen.

Dissoziationskonstante	25^0				
	HCO_2H	$CH_3.CO_2H$	CO_3H_2	CNH	C_6H_5OH
$K.10^6$ . . .	214	18	0,34	0,0007	0,000 12

Die Dissoziationskonstante der Essigsäure ist somit ungefähr 50 mal größer als diejenige der Kohlensäure und 20000 mal größer als diejenige der Cyanwasserstoffsäure.

Mehrbasische Säuren dissoziieren sich in mehreren Stadien. So treten bei der Orthophosphorsäure folgende Gleichgewichte auf:

$$H_3PO_4 \rightleftarrows {}^{+}H + {}^{-}H_2PO_4; \quad {}^{-}H_2PO_4 \rightleftarrows {}^{+}H + {}^{=}HPO_4;$$
$$ {}^{=}HPO_4 \rightleftarrows {}^{+}H + {}^{\equiv}PO_4.$$

Die Dissoziation gemäß der ersten Gleichung ist am größten, die zweite Dissoziation ist bereits recht schwach und die dritte verschwindend

gering. Analog ist bei der Kohlensäure nur die erste Dissoziation in ^{+}H und $^{-}HCO_3$ merkbar, die zweite dagegen sehr klein.

Das Wasser selbst ist ein äußerst schwacher Elektrolyt; nichtsdestoweniger ist man imstande gewesen, seinen Dissoziationsgrad bzw. die Konzentration seiner Ionen pro Liter mit bemerkenswerter Genauigkeit zu bestimmen: letztere beträgt bei 25° $1{,}025 \cdot 10^{-7}$, d. h. 10 Millionen Liter Wasser enthalten bei dieser Temperatur 1 g ^{+}H-Ionen. Mit dem sich daraus ergebenden geringen Ionenprodukt $[^{+}H][^{-}OH] = 1{,}05 \cdot 10^{-14}$ nimmt das Wasser an den chemischen Umsetzungen teil. Da in verdünnten wässerigen Lösungen dieses Ionenprodukt nicht überschritten werden kann, müssen sich, wenn äquivalente Mengen starker Säuren und Basen gemischt werden, die Wasserstoffionen der ersteren mit den Hydroxylionen der letzteren zu undissoziiertem Wasser vereinigen mit Ausnahme des kleinen Betrages, welcher das Ionenprodukt bildet.

Die Dissoziation des Wassers steigt bedeutend mit der Temperatur (vgl. Kap. VIII), im Gegensatz zu derjenigen der Salze, sowie der starken Säuren und Basen, welche in der Wärme nicht zunimmt.

Eine Lösung, welche ebensoviele Wasserstoff- wie Hydroxylionen enthält, nennen wir neutral. Sauer ist eine Lösung, wenn sie Überschuß an Wasserstoffionen, alkalisch oder basisch, wenn sie Überschuß an Hydroxylionen enthält.

Über den Nachweis der sauren und basischen Reaktion siehe S. 27 und 28.

Der Dissoziationsgrad γ ist, wie S. 18 erwähnt, einerseits gegeben durch die Gleichung $i = 1 + \gamma$ und kann also oft durch osmotische Methoden bestimmt werden, am besten durch Messung der Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung.

Andererseits ist der Dissoziationsgrad von Elektrolyten nach der Theorie von Arrhenius bei gegebener Verdünnung v gleich dem Verhältnis der äquivalenten Leitfähigkeit bei dieser Verdünnung Λ_v, zu der äquivalenten Leitfähigkeit bei äußerster Verdünnung Λ_∞, somit

$$\gamma = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$$

(Λ_v wird berechnet aus der direkt gemessenen spezifischen Leitfähigkeit $\varkappa_v$, der Konzentration η der Lösung, gemessen in g-Äquivalenten pro Cubikcentimeter, also $\Lambda v = \frac{\varkappa_v}{\eta} = \varkappa_v \cdot v \cdot 10^3$).

Bei starken Elektrolyten ist sowohl Λ_v als Λ_∞ aus den entsprechenden Leitfähigkeiten $\varkappa$ bestimmbar; Λ_∞ ist nämlich nahezu identisch mit $\Lambda_{10\,000}$. Für schwache Elektrolyte, wie Essigsäure, berechnet man Λ_∞ in einfacher Weise aus den Leitfähigkeiten l der betreffenden beiden Ionen, also

$$\Lambda_\infty = l_{+H} + l_{-CH_3 \cdot CO_2}.$$

Die Messungen der Leitfähigkeit geschehen nunmehr fast ausschließlich nach der von F. Kohlrausch ausgearbeiteten Methode mit Telephon und Wechselstrom. Da sich die Leitfähigkeit von Lösungen bis auf 0,1 Proz. des Wertes bestimmen läßt, so kommt den mit dieser Methode erhaltenen Resultaten meist ein hoher Grad von Genauigkeit zu.

Über die Ausführung der Messungen geben die in der Einleitung erwähnten Handbücher Auskunft, besonders aber KOHLRAUSCH und HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte; Leipzig 1898. Die Methode ist mannigfacher Anwendungen fähig; so gibt sie Aufschluß über den totalen Salzgehalt einer Lösung, sie erlaubt ferner Löslichkeiten zu messen, Reaktionsgeschwindigkeiten zu verfolgen, und wird auch der Pflanzenphysiologie noch manche Dienste leisten.

Amphotere Elektrolyte. Ein besonderes physiologisches Interesse besitzt eine Klasse von Körpern, welche gleichzeitig schwache Säuren und schwache Basen sind und amphotere Elektrolyte genannt werden. Zu ihnen gehören nämlich die Eiweißkörper und ihre Spaltprodukte, Peptone, Peptide, Aminosäuren und Purinderivate.

Die Aminosäuren, z. B. Glycocoll, spalten von der Carboxylgruppe ^+H, von der Aminogruppe ^-OH ab, nach dem Schema

$$OH.H_3N.CH_2.COOH = OH.H_3N.CH_2COO^- + {}^+H$$

und

$$OH.H_3N.CH_2.COOH = {}^-OH + {}^+H_3N.CH_2.COOH.$$

In wässeriger Lösung können diese Elektrolyte jedoch nicht mehr ^+H- und ^-OH-Ionen bilden, als dem Ionenprodukt des Wassers entspricht; wie oben erwähnt, müssen diese Ionen zu undissoziiertem Wasser zusammentreten, sobald (bei 25°) das Produkt

$$[^+H][^-OH] = 1{,}05 \cdot 10^{-14}$$

überschritten wird.

Ist also bei einem amphoteren Elektrolyten die Konstante der Wasserstoffdissoziation K_S von der Konstante K_B der Hydroxyldissoziation nicht sehr erheblich verschieden, so wird die wässerige Lösung Indikatoren gegenüber fast neutral reagieren, selbst wenn jede der beiden Dissoziationskonstanten einen beträchtlichen Wert besitzt. Die sauren bzw. basischen Eigenschaften kommen aber zum Vorschein, wenn die Lösung des amphoteren Körpers eine starke Basis oder Säure enthält. Versetzen wir z. B. eine Aminosäure mit NaOH, so tritt die Hydroxyldissoziation ganz zurück und das Natriumsalz der Aminosäure ist um so weniger hydrolysiert, die Salzbildung also um so vollständiger, je stärker K_S der Aminosäure ist. Das Entsprechende gilt natürlich vom Zusatz einer Säure.

Zur Theorie der amphoteren Elektrolyte vergleiche BREDIG (Z. f. Elektroch. **6**) und WALKER (Z. f. physik. Chem. **49** u. **51**).

So sehen wir, daß Albumine, welche übrigens sowohl als Säuren wie als Basen vielwertig sind, trotz der fast neutralen Reaktion ihrer wässerigen Lösung nicht unbedeutende Mengen von Säuren und Basen zu neutralisieren imstande sind.

Folgende Zahlen sollen eine Vorstellung von der Größe der hier in Frage kommenden Dissoziationen geben und zeigen, wie sowohl K_S als K_B der Dipeptide die Konstanten der Komponenten übertreffen, wonach sich erwarten läßt, daß bei Eiweißkörpern K_S und K_B gleichzeitig noch größere Werte annehmen können.

Amphoterer Elektrolyt	Säuredissoziationskonstante		Basedissoziationskonstante		Autor
	Erste	Zweite	Erste	Zweite	
Glycocoll . .	$1{,}8\times10^{-10}$	—	$2{,}7\times10^{-12}$	—	K. Winkelblech [1]) (Z. f. physik. Chem. 36)
Alanin . . .	$1{,}9\times10^{-10}$	—	$5{,}1\times10^{-12}$	—	
Leucin . . .	$1{,}8\times10^{-10}$	—	$2{,}3\times10^{-12}$	—	
Lysin . . .	1×10^{-11}	—	$>1\times10^{-7}$	$1{,}1\times10^{-12}$	A. Kanitz (H. 47)
Arginin . .	$<1\times10^{-14}$	—	$>1\times10^{-7}$	$2{,}2\times10^{-12}$	
Histidin . .	$2{,}2\times10^{-9}$	—	$5{,}7\times10^{-9}$	5×10^{-13}	
Phenylalanin	$2{,}5\times10^{-9}$	—	$1{,}3\times10^{-12}$	—	A. Kanitz (Pflüg. Arch. 18)
Tyrosin . .	4×10^{-9}	4×10^{-10}	$2{,}6\times10^{-12}$	—	
Glycylglycin	$1{,}8\times10^{-8}$	—	2×10^{-11}	—	H. Euler (H. 51)
Leucylglycin	$1{,}5\times10^{-8}$	—	3×10^{-11}	—	
Alanylglycin	$1{,}8\times10^{-8}$	—	2×10^{-11}	—	

Leider ist die Salzbildung der Proteïne, welche vermutlich von der größten biochemischen Bedeutung ist, erst unvollständig erforscht, trotzdem bereits zahlreiche Physiologen, unter welchen F. A. Hoffmann, Sjöquist, Burgarszky und Liebermann, Spiro, Laqueur und Sackur (Hofm. Beitr. 3 und Z. f. physik. Chem. **41**), Hardy (J. of Physiol. 33) und Neumann (H. **45**) genannt werden mögen, diesen Vorgang studiert haben. Es ist bisher nicht gelungen, K_S und K_B bei den Eiweißstoffen zu messen, da in denselben stets vielbasische und vielsäurige Substanzen vorliegen. Zur Theorie vgl. Lundén (J. Biolog. Chem. 4).

Wechselwirkung zwischen mehreren Elektrolyten.

Zwei binäre Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion. Setzt man zur Lösung eines Elektrolyten, z. B. Essigsäure, einen anderen Elektrolyt, z. B. Kaliumacetat, so wird dadurch die Konzentration des gemeinsamen Ions geändert. Diese Änderung läßt sich nach dem Massenwirkungsgesetz leicht berechnen. Für die Essigsäure gilt:

$$[^{+}\mathrm{H}] \times [^{-}\mathrm{Ac}] = K[\mathrm{CH_3CO_2H}].$$

Die Lösung sei 0,1 normal in bezug auf die Essigsäure und enthalte eine damit äquivalente Menge Kaliumacetat. Nun ist in dieser Verdünnung der Dissoziationsgrad des Kaliumacetats etwa 60mal so groß wie derjenige der Säure; die Konzentration der Acetationen wird also um etwa das 60fache erhöht. Da nun die Konzentration der Moleküle CH_3CO_2H durch den Acetatzusatz nicht wesentlich vergrößert wird (es ist auch ohne Zusatz 98,7 Proz. der Essigsäure undissoziiert), so bleibt auch das Produkt $[^{+}\mathrm{H}] \times [^{-}\mathrm{Ac}]$ wesentlich unverändert, und es muß die Konzentration der Wasserstoffionen ebensoviel abnehmen als diejenige der Acetationen gestiegen ist. Der Dissoziationsgrad der Essig-

[1]) Aus der Hydrolyse der Monochloride bzw. Mononitrate.

säure ist auf $^1/_{60}$ seines ursprünglichen Wertes zurückgedrängt worden. Praktisch bedeutet dies, daß die Essigsäure durch den Acetatzusatz erheblich schwächer geworden ist.

Das gleiche gilt natürlich allgemein für schwache Säuren (bzw. Basen) und Salze, welche mit ihnen ein Ion gemeinsam haben, und zwar ist die Dissoziationserniedrigung um so stärker, je schwächer die Säure (oder Base) und je größer die Menge des zugesetzten gemeinsamen Ions ist.

Zwei binäre Elektrolyte mit lauter verschiedenen Ionen. Mischt man mäßig verdünnte Lösungen zweier Salze, $B_1 S_1$ und $B_2 S_2$, welche kein Ion gemeinsam haben, so entstehen dabei auch die beiden anderen möglichen Salze $B_1 S_2$ und $B_2 S_1$; also setzt sich z. B. NaCl mit KNO_3 teilweise zu $NaNO_3$ und KCl um. Zwischen zwei derartigen Salzen ist der Umsatz gering, da sie sich ja zum großen Teil als freie Ionen in Lösung befinden.

Da bei chemischen Umsetzungen jedes Salz proportional mit der Konzentration seines dissoziierten Anteiles wirkt, also proportional mit dem Produkt aus Gesamtkonzentration und Dissoziationsgrad, so läßt sich leicht zeigen, daß für das Gleichgewicht folgendes Gesetz gilt, wo $[E_1]$, $[E_2]$, $[E_3]$ und $[E_4]$ die Konzentrationen der erwähnten vier Salze bezeichnen und γ_1, γ_2, γ_3 und γ_4 die bzw. Dissoziationsgrade:

$$\gamma_1[E_1] \times \gamma_4[E_4] = \gamma_2[E_2] \times \gamma_3[E_3].$$

Das Problem, wie sich zwei Salzpaare umsetzen, ist hierdurch berechenbar. Für sehr verdünnte Lösungen erledigt sich die Frage, welche Salzpaare sich in der Lösung befinden, damit, daß (so gut wie) ausschließlich die entsprechenden freien Ionen vorhanden sind.

Verteilung einer Base zwischen zwei Säuren. Setzen wir zu einer verdünnten Lösung von Natriumacetat eine gewisse Menge Cyanwasserstoffsäure, so entstehen in geringer Menge Natriumcyanid und freie Essigsäure. Um zu ermitteln, wie sich das Natrium zwischen die Blausäure und die Essigsäure verteilt, können wir die obige Formel anwenden und erhalten:

$$\gamma_1[\mathrm{NaAc}] \times \gamma_4[\mathrm{HCN}] = \gamma_2[\mathrm{NaCN}] \times \gamma_3[\mathrm{HAc}].$$

Nun sind die beiden Neutralsalze Natriumcyanid und Natriumacetat ungefähr gleich stark dissoziiert, dagegen ist die Essigsäure viel stärker als die Blausäure; hieraus folgt, daß die Konzentration der freien Blausäure im Gleichgewicht diejenige der freien Essigsäure bedeutend übertreffen muß. Mit anderen Worten: Die Cyanwasserstoffsäure ist nicht imstande in erheblichem Grade die Essigsäure aus ihren Salzen zu verdrängen.

Setzt man also eine sehr schwache Säure zum Salz einer bedeutend stärkeren, so tritt nur ein geringer Umsatz ein. Bringt man dagegen zum Salz einer schwächeren Säure eine stärkere, also etwa Salzsäure zu Natriumacetat, so wird die Essigsäure zum größten Teil aus ihren Salzen vertrieben.

Ganz analog liegen natürlich die Verhältnisse, wenn zwei Basen um eine Säure konkurrieren.

Hydrolyse. Der Satz also, daß eine Base sich zwischen zwei Säuren im Verhältnis ihrer Dissoziationsgrade bei der gegebenen Verdünnung verteilt, kann auch auf den speziellen Fall angewandt werden, daß das Wasser die Rolle der einen konkurrierenden Säure spielt.

Wie bereits erwähnt, ist das Wasser zu einem kleinen, für jede Temperatur konstanten Bruchteil in Wasserstoff- und Hydroxylionen dissoziiert und kann daher einerseits als schwache Säure, andererseits als schwache Base betrachtet werden. In einer Lösung von Cyankalium z. B. hat das Wasser, dessen Ionenprodukt $1{,}05 \cdot 10^{-14}$ beträgt, mit der Cyanwasserstoffsäure zu konkurrieren, deren Dissoziationskonstante wir oben zu $7 \cdot 10^{-10}$ angegeben haben, und das Wasser vermag somit in immerhin nachweisbarem Grade die Blausäure aus ihren Salzen zu vertreiben, gemäß der Reaktionsformel:

$$KCN + H_2O = KOH + HCN.$$

Die Lösung enthält somit außer Cyankalium äquivalente Mengen der starken Base Kaliumhydroxyd und der schwachen Cyanwasserstoffsäure; es besteht also ein erheblicher Überschuß an Hydroxylionen, so daß die Lösung alkalisch reagiert. Aus dem gleichen Grunde reagieren einerseits alle Salze schwacher Säuren mit starken Basen alkalisch, z. B. Dinatriumphosphat und Natriumcarbonat, andererseits alle Salze schwacher Basen mit starken Säuren sauer, wie z. B. Aluminiumsulfat und Eisenchlorid.

Eine derartige Spaltung eines gelösten Salzes in freie Säure und Base bezeichnet man als Hydrolyse.

Es ist leicht ersichtlich, daß die Hydrolyse der Salze um so vollständiger sein muß, je schwächer ihre Säuren bzw. ihre Basen sind. So ist z. B. Cyankalium bedeutend stärker hydrolysiert als Kaliumacetat, dessen Hydrolyse eben noch meßbar ist.

Die basischen Eigenschaften von Soda und Pottasche beruhen auf der hydrolytischen Abspaltung des Alkalihydrats; die Wirkungen dieser Salze sind deshalb (soweit sie überhaupt mit der alkalischen Reaktion zusammenhängen) vollständig identisch mit denjenigen, welche freie Alkalien ausüben, und zwar in Konzentrationen, welche dem hydrolysierten Teil dieser Salze entsprechen.

Da die Dissoziation mehrbasischer Säuren wie Phosphorsäure in verschiedenen Stadien vor sich geht, muß auch die Hydrolyse der entsprechenden Salze in entsprechender Weise eintreten. In Übereinstimmung mit dem, was früher (S. 21) über die Dissoziation der Phosphorsäure angegeben wurde, ist das Salz NaH_2PO_4 gar nicht hydrolysiert, sondern reagiert im Gegenteil ein wenig sauer infolge einer geringen Wasserstoffdissoziation; das Salz Na_2HPO_4 ist schwach hydrolysiert und reagiert folglich etwas alkalisch, dagegen ist das „neutrale Salz", richtiger Trinatriumsalz, Na_3PO_4 vollständig in NaOH und Na_2HPO_4

hydrolysiert. Ebenso ist Na_2CO_3 weitgehend in NaOH und $NaHCO_3$ hydrolysiert, während das „saure Carbonat“ $NaHCO_3$ beinahe neutral reagiert.

Indikatoren. Aus den allgemeinen, für hydrolytische Gleichgewichte gefundenen Beziehungen läßt sich auch das Verhalten derjenigen Indikatoren ableiten, mit welchen wir den Neutralisationsvorgang zu verfolgen pflegen (Ostwald 1893).

Diese Indikatoren sind nämlich durchgehends schwache oder sehr schwache Elektrolyte, teils Säuren, teils Basen; zu den ersteren gehören z. B. Phenolphtaleïn, Rosolsäure und Nitrophenol.

Setzt man eine geringe Menge von Phenolphtaleïn zu einer Salzsäurelösung, so wird durch die stark dissoziierte Salzsäure, selbst wenn diese verdünnt ist, die Dissoziation der sehr schwachen (zweibasischen) Säure Phenolphtaleïn so vollständig zurückgedrängt, daß praktisch keine Phenolphtaleïnionen in Lösung sind, sondern nur undissoziiertes, farbloses Phenolphtaleïn. Setzt man nun Natronlauge zu, so wird dieselbe nach dem auf S. 25 besprochenen Gesetz vollständig von der starken Salzsäure in Anspruch genommen, und die unvergleichlich schwächere Indikatorsäure kommt erst dann zur Salzbildung, wenn die Salzsäure vollständig neutralisiert ist. Erst dann bindet Phenolphtaleïn das Alkali und zwar zwei Äquivalente; Mononatriumphenolphtaleïn ist farblos, die Dinatriumverbindung ist rot und wird schon bei sehr geringem Alkaliüberschuß deutlich wahrgenommen; da Alkalisalze stets stark dissoziiert sind, treten dabei sofort erhebliche Mengen von roten Ionen auf. Durch die scharfe Änderung der Konzentration der Indikatorionen wird im besprochenen Falle der Übergang sauer-neutral-alkalisch sehr deutlich bemerkbar, und eine solche Änderung ist also bei jeder Titration, welchen Indikator wir auch anwenden mögen, anzustreben.

Die Erfahrung lehrt, daß der Farbenübergang unscharf wird, wenn wir eine schwache Base, etwa Ammoniak, in Gegenwart von Phenolphtaleïn titrieren, und die Theorie macht diese Erscheinung verständlich: Ist nämlich in diesem Falle die Lösung neutral geworden und setzen wir weitere Mengen Ammoniak zu, so könnte sich nun allerdings Ammonium- und Diammoniumphenolphtaleïn bilden; indessen sind diese Salze, da sie sowohl aus einer schwachen Säure als aus einer schwachen Base bestehen, so weitgehend in freies Phenolphtaleïn und freies Ammoniak hydrolysiert, daß es erst eines erheblichen Überschusses von Ammoniak bedarf, um die Konzentration der Phenolphtaleïnionen auf einen merklichen Betrag zu bringen. Während dieses Zusatzes vertieft sich allmählich die rote Farbe der Lösung von schwach Rosa bis Rot; der Übergang ist unscharf. Man wird also bei der maßanalytischen Bestimmung von Ammoniak Phenolphtaleïn nicht benutzen, und allgemein läßt sich sagen, daß man zur Titration schwacher Basen sehr schwache Indikatorsäuren nicht verwenden darf, sondern vielmehr möglichst starke, sofern dieselben nur viel schwächer sind als die bei der Titration beteiligte Säure; derartige Indikatorsäuren sind Methylorange und p-Nitrophenol (Dissoziationskonstante $K = 7 . 10^{-8}$ bei 25^0). Dieselben sind vielmal stärker als Phenolphtaleïn (K etwa $. 10^{-10}$) und somit sind ihre Salze erheblich weniger hydrolysiert; selbst eine schwache Base ruft also sofort die Bildung wahrnehmbarer Mengen der gelben Nitrophenolionen hervor.

Andererseits ist die Anwendung eines so schwach sauren Indikators, wie Phenolphtaleïn, notwendig, wenn es sich um die Titration schwacher, also organischer Säuren handelt. Anderenfalls würde näm-

lich der Indikator mit der zu titrierenden Säure schon vor deren vollständiger Neutralisation konkurrieren und somit Indikatorionen bilden können.

Besonders soll noch hervorgehoben werden, daß maßgebend für den Farbenumschlag der Indikatoren stets die Konzentration der in der Lösung anwesenden ^{+}H- bzw. ^{-}OH-Ionen ist.

Bei welcher Konzentration der Farbenumschlag in den einzelnen Fällen erfolgt, geht aus der folgenden Tabelle hervor. Vgl. Salessky und Fels (Z. f. Elektroch. 10).

Konzentrationen der ^{+}H- und ^{-}OH-Ionen beim Farbenumschlag der Indikatoren.

Indikatoren	$^1/_{100}$ ^{+}H	$^1/_{1000}$ ^{+}H	$^1/_{10\,000}$ ^{+}H	$^1/_{100\,000}$ ^{+}H	$^1/_{1\,000\,000}$ ^{+}H	$^1/_{10\,000\,000}$ ^{+}H Neutral ^{-}OH	$^1/_{1\,000\,000}$ ^{-}OH	$^1/_{100\,000}$ ^{-}OH	$^1/_{10\,000}$ ^{-}OH	$^1/_{1000}$ ^{-}OH	$^1/_{100}$ ^{-}OH
Mauveïn	blau	violett									
Methylorange . .		orange-rot	orange	gelb							
Kongorot		blau	violett	scharlach							
Alizarinsulfosaures Natrium				braun	rot					lila	
p-Nitrophenol . .					hellgrünlich	grüngelb					
Rosolsäure					hellbräunlich	rosa	rot				
Lackmus					rot	violett	blau				
Phenolphtaleïn . .							farblos	rosa	rot		
Tropäolin										grüngelb	orange

Wie bereits erwähnt, bildet die Konzentration der ^{+}H- und ^{-}OH-Ionen das einzig richtige Kriterium für die Frage, wie sauer oder basisch eine Lösung ist.

Zur Messung dieser Konzentration haben wir eine größere Anzahl Methoden, welche meist weit exaktere Ergebnisse liefern als die Indikatoren.

1. Die katalytischen Methoden stützen sich auf die später zu besprechende Tatsache, daß die Beschleunigung, welche viele Reaktionen durch Säuren oder Basen erfahren, nahe proportional ist mit der Konzentration ihrer ^{+}H- bzw. ^{-}OH-Ionen. Am meisten werden zu solchen Bestimmungen die Inversion des Rohrzuckes durch Säuren und die Spaltung der Ester durch Säuren und Basen angewandt.

2. In günstigen Fällen läßt sich aus der Leitfähigkeit einer Salzlösung der Grad der Hydrolyse und damit die Konzentration der ^{+}H- oder ^{-}OH-Ionen ermitteln. (Zur Kritik dieser beiden Methoden vgl. Lundén, Affinitätsmessungen, Samml. Ahrens, 1908.)

3. Auch aus der elektromotorischen Kraft einer Wasserstoffkonzentrationskette kann man berechnen, wie sauer oder basisch eine Lösung ist. Man taucht eine von zwei identischen, mit Wasserstoff gesättigten Platinelektroden

in die Lösung, deren ^{+}H-Ionengehalt $^{+}H_1$ man bestimmen will und mißt ihr Potential gegen die andere Elektrode, welche sich in einer Lösung von bekanntem Ionengehalt $^{+}H_2$ befindet. Man berechnet dann $^{+}H_1$ aus der elektromotorischen Kraft π nach der NERNSTschen Formel:

$$\pi = 1{,}99 \cdot 10^{-4} \cdot T \log_{10} \frac{^{+}H_1}{^{+}H_2} \text{ Volt.}$$

Auch diese Methode hat in letzter Zeit zur Untersuchung physiologischer Flüssigkeiten nicht selten Anwendung gefunden.

Kap. IV. Löslichkeit.

Unsere Einsicht in die Natur der Lösungen verdanken wir hauptsächlich der VAN 'T HOFFschen Theorie des osmotischen Druckes. Indessen sagt diese Theorie nichts aus über die zweifellos bestehende Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Körper, und über die chemische Seite des Lösungsvorganges. Während also das Problem der Löslichkeit noch unaufgeklärt ist, hat man aus dem Massenwirkungsgesetz und der Dissoziationstheorie wichtige Aufschlüsse über Löslichkeitsbeeinflussungen bei Elektrolyten gewinnen können (NERNST).

Zwei Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion. Wie eine einfache Überlegung zeigt, ist es die Löslichkeit des nicht dissoziierten Anteils, welche die Gesamtlöslichkeit eines Salzes bestimmt. Für die gesättigte wässerige Lösung eines schwer löslichen Salzes, z. B. Silberacetat, gilt wie immer die Dissoziationsgleichung:

$$[^{+}Ag]\,[^{-}Ac] = K\,[AgAc].$$

Setzt man nun so viel Natriumacetat zu, daß die Konzentration der Acetationen verzehnfacht wird, so tritt ein neues Gleichgewicht ein:

$$[^{+}Ag]\,[^{-}Ac] = K\,[AgAc].$$

Die (sehr geringe) Konzentration des undissoziierten Silberacetats [AgAc] muß unverändert bleiben, da sowohl nach wie vor dem Zusatz des Natriumacetats die Lösung in bezug auf diese Molekülart gesättigt war. Diese konstante Konzentration [AgAc] muß nach dem Massenwirkungsgesetz (bei gegebener Temperatur) stets mit dem gleichen Ionenprodukt im Gleichgewicht stehen, welches auch die Werte jedes der beiden Ionenkonzentrationen sein mögen. Ist somit, wie in unserem Beispiel, $[^{-}Ac]$ verzehnfacht worden, so muß $[^{+}Ag]$ auf den zehnten Teil seines früheren Wertes sinken, was nur dadurch geschehen kann, daß die übrigen $^{9}/_{10}$ der Silberionen, d. h. der größte Teil der gelösten Silbermenge, als unlösliches Silberacetat ausfällt.

Hieraus können wir den allgemein gültigen Schluß ziehen, daß das Löslichkeitsprodukt schwer löslicher Salze konstant ist. Will deshalb der praktische Analytiker ein Salz so vollständig als möglich ausfällen, so setzt er im Überschuß einen stark dissoziierten Elektrolyt zu, welcher mit der Fällung ein Ion gemeinsam hat.

Zwei binäre Elektrolyte mit lauter verschiedenen Ionen. Setzt man zu der gesättigten Lösung eines Elektrolyten AB einen anderen CD, welcher mit dem ersten kein Ion gemeinsam hat, so muß die Löslichkeit von AB zunehmen. Wird z. B. die über dem festen Salz befindliche gesättigte Lösung von Calciumoxalat mit Salzsäure versetzt, so reagiert der größte Teil des gelösten Calciumoxalats mit der starken Salzsäure unter Bildung von Chlorcalcium und freier Oxalsäure, die wenig dissoziiert ist. Dadurch müssen neue Oxalationen, somit Calciumoxalat in Lösung gehen, damit das konstante Ionenprodukt $[^{+}Ca][^{=}C_2O_4]$ wieder hergestellt wird, und so muß der Prozeß fortgehen, bis die Salzsäure neutralisiert oder alles Oxalat aufgelöst ist.

Fällt bei einer chemischen Umsetzung eines der Reaktionsprodukte aus, so verläuft im allgemeinen der Prozeß so gut wie vollständig in der Richtung, welche zur Bildung dieses Körpers führt. Nach dem Massenwirkungsgesetz muß sich zwischen zwei Elektrolyten, wie wir bereits S. 24 gesehen haben, ein Gleichgewicht herstellen; besonders wird die Umsetzung unvollständig bleiben, wenn die daran teilnehmenden Säuren und Basen ungefähr gleich stark sind. Fällt indessen eines der Reaktionsprodukte aus, so wird dadurch die Gleichgewichtskonzentration dieses Stoffes vermindert, da ja die ausgefallene Menge nicht mehr am Gleichgewicht teilnimmt. Diese Menge muß folglich durch weitergehende Umsetzung nachgeliefert werden und dieser Ersatz geht, wenn es sich um ein sehr schwer lösliches Salz, wie etwa Calciumoxalat, handelt, fort, bis die Reaktion praktisch vollständig verlaufen ist.

Analog gestalten sich die Verhältnisse, wenn eines der Reaktionsprodukte zufolge seiner Flüchtigkeit in Gasform entweicht.

Hydrolyse. Auch die Hydrolyse von Salzen wird erheblich modifiziert, wenn eines der Produkte schwer löslich ist.

Theoretisch bieten jedoch diese Hydrolysen in heterogenen Systemen nichts Neues und lassen sich mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes und der Ionentheorie gut überblicken.

1. Ist das aus einer schwachen Basis und schwachen Säure gebildete Salz schwer löslich, so geht die für das entsprechende homogene System geltende Gleichung $[\text{Base}]\,[\text{Säure}] = K[\text{Salz}]^2$ über in $[\text{Base}]\,[\text{Säure}] = const.$

2. Ein anderer, häufiger vorkommender Fall ist der, daß eine schwer lösliche Säure (oder Base) mit einer leicht löslichen Base (oder Säure) ein lösliches Salz bildet. Als Beispiel wählen wir die von Th. Paul untersuchte Hydrolyse des Theobromins (Arch. d. Pharm. 239). Theobromin ist als Säure etwa ebenso stark wie Phenol; im Liter Wasser lösen sich 0,00169 g-Mol.; in einer 0,1 norm. Natronlauge lösen sich jedoch 0,0973 g-Mol. pro Liter. Daß $^1/_{10}$ g-Mol. NaOH nicht vollständig $^1/_{10}$ g-Mol. Theobromin in Lösung bringt, sondern etwas weniger, beruht darauf, daß das Theobromin-Natriumsalz etwas in NaOH und freies Theobromin hydrolysiert ist. Wäre Theobromin so stark wie

Essigsäure, so würde auf ein Äquiv. der Base genau ein Äquiv. der Säure in Lösung gehen. Man kann nun aus den beiden hier angegebenen Löslichkeitsdaten direkt die Dissoziationskonstante des Theobromins berechnen (siehe Löwenherz, Z. f. physik. Chem. **25**, 385) oder diese Konstante aus den elektrischen Leitfähigkeiten der reinen und mit Theobromin gesättigten Natronlauge bestimmen. Andererseits löst sich Theobromin auch in Säuren etwas besser als in reinem Wasser, woraus sich ergibt, daß dieser Stoff auch mit Säuren Salze zu bilden imstande ist, also amphoteren Charakter besitzt. Allerdings ist die Löslichkeit in Säuren sehr gering, entsprechend der sehr geringen „basischen" Dissoziation. Die Konstante derselben, K_B, ist nach Paul etwa eine Million mal kleiner als K_S.

Über die Löslichkeit von amphoteren Elektrolyten in Salzlösungen liegt bis jetzt leider noch keine systematische Untersuchung vor, wenn man von den mit Eiweißkörpern angestellten Versuchen absieht; gerade in Rücksicht auf diese, besonders auf die in Salzen löslichen Globuline, wäre ein größeres Tatsachenmaterial wünschenswert (vgl. Lundén, Z. f. physik. Chem. **54**, 564).

Löslichkeit von Nichtelektrolyten in Salzlösungen. Die Voraussetzung, daß die Löslichkeit nicht dissoziierter Moleküle von der Gegenwart gleichzeitig gelöster Stoffe unabhängig ist, hat sich als nicht ganz zutreffend erwiesen. Während zwei Nichtelektrolyte ihre Löslichkeit in der Tat erst in höheren Konzentrationen beeinflussen, vermindern Ionen, besonders diejenigen mehrwertiger Elemente, die Löslichkeit gleichzeitig anwesender nicht dissoziierter Stoffe schon in erheblichen Verdünnungen. Auf diesem Effekt beruht das bei organisch-chemischen Arbeiten vielfach angewandte „Aussalzen". Bezeichnet l_W die Löslichkeit von beispielsweise Äther in Wasser, l_S die Löslichkeit in einer äquivalentnormalen Salzlösung, so ist $(l_W - l_S) : l_S$ die durch das Salz hervorgebrachte „äquivalente relative Löslichkeitserniedrigung". Die Größe dieses Wertes hängt von der Natur des auszusalzenden Körpers ab; unabhängig davon bleibt aber die Reihenfolge der Salze, nach ihrer aussalzenden Wirkung, also nach der relativen Löslichkeitserniedrigung geordnet, stets dieselbe (Euler, Z. f. physik. Chem. **31** u. **49**; Rothmund, daselbst **33**). Ich habe die Wirkung durch folgende Mittelwerte für $(l_W - l_S) : l_S$ dargestellt:

NH_4NO_3 0	KCl 0,23	$\frac{1}{2}ZnSO_4$ 0,31
KJ 0,02	$\frac{1}{2}BaCl_2$ 0,24	$\frac{1}{2}K_2SO_4$ 0,32
KBr 0,05	$\frac{1}{2}CaCl_2$ 0,24	$\frac{1}{2}Na_2SO_4$ . . . 0,35
KNO_3 0,08	NaCl 0,25	$\frac{1}{2}Na_2CO_3$ . . . 0,36
$NaNO_3$ 0,10	$\frac{1}{2}(NH_4)_2SO_4$ . . 0,29	NaOH 0,36
LiCl 0,21	$\frac{1}{2}MgSO_4$ 0,31	

Eine befriedigende Theorie für diese Tatsachen steht noch aus. Bezüglich der Parallelität der Löslichkeitserniedrigung mit der Volumkontraktion vgl. Euler, Z. f. physik. Chem. **31**.

Kap. V. Kolloide.

Müssen unsere Kenntnisse über die Beziehungen zwischen gelösten Kristalloiden und Lösungsmittel als unvollkommen bezeichnet werden, so gilt dies in noch höherem Grade von den Kolloiden. Der Zustand dieser Stoffe in flüssigen Medien ist gerade jetzt Gegenstand eingehender Diskussionen, und das große Interesse, welches diesen entgegengebracht wird, ist besonders in Rücksicht auf die physiologische Bedeutung dieser Körper gerechtfertigt.

Von den bisher aufgestellten Theorien und Hypothesen[1]) gestattet bis jetzt allerdings noch keine, die Tatsachen befriedigend zusammenzufassen und quantitativ zu behandeln; von der Wiedergabe derselben kann hier um so eher abgesehen werden, als für die pflanzlichen Lebenserscheinungen wohl nur eine der beiden großen Gruppen von Kolloiden direkt von Bedeutung ist, und zwar diejenige, welche den Kristalloiden am nächsten steht. So viel kann nämlich durch die Forschung der letzten fünf Jahre als sichergestellt gelten, daß zwei Klassen von Kolloiden existieren, welche sich in verschiedener Hinsicht wesentlich unterscheiden; sie werden nach einem Vorschlag von Wolfg. Ostwald (Z. Koll. 1) als Suspensionskolloide und Emulsionskolloide bezeichnet.

Die Suspensionskolloide, zu denen die sogenannten kolloiden Metalle bzw. Oxyde, die Metallhydroxyde und Sulfide, ferner Mastix, viele Farbstoffe u. dgl. gehören, reihen sich vollständig den makroskopischen Suspensionen, etwa von Ton in Wasser, an, sowohl durch ihr Verhalten den sedimentierenden Salzen gegenüber als durch ihre physikalischen Eigenschaften.

Die Fällung der Suspensionskolloide durch Salze ist meist ein irreversibler Vorgang, und zwar wird er bereits durch kleine Salzkonzentrationen hervorgerufen (meist 0,01 bis 0,1 g-Mol. pro Liter). Durch den elektrischen Strom werden diese Kolloide teils zur Kathode, teils zur Anode geführt und erweisen sich dadurch als positiv oder negativ geladen. Die solchermaßen festgestellte elektrostatische Ladung soll nach Hardy ausschlaggebend für ihre Fällung sein; nach der Hardyschen Regel werden die anodischen Kolloide durch Kationen, die kathodischen Kolloide durch Anionen gefällt. Damit werden die von Picton und Linder, von Biltz u. a. festgestellten Tatsachen in Zusammenhang gebracht, daß (vorzugsweise) entgegengesetzt geladene Kolloide sich gegenseitig ausfällen.

Wir diskutieren hier nicht den Ursprung und die Rolle der elektrischen Ladung von Suspensionskolloiden; im Gebiete der Emulsionskolloide dürfte die rein physikalische Betrachtungsweise der Fällungserscheinungen kaum zur Klärung der Tatsachen führen.

---

[1]) Bredig und Hardy suchen die Eigenschaften der Kolloide aus der ihnen anhaftenden elektrischen Doppelschicht zu erklären. Auch H. Freundlich (Z. f. physik. Chem. **44** u. **49**) stellt die Ladungen der Kolloide in den Mittelpunkt seiner bemerkenswerten Theorie (vgl. auch „Kapillarchemie und Physiologie"; Dresden 1908). Wertvolle Beiträge zu unserer Kenntnis der Kolloide, besonders Suspensionskolloide, haben ferner in neuester Zeit namentlich Perrin und Svedberg (Svenska Vet. Akad. Arkiv f. Kemi **2**) beigebracht.

Emulsionskolloide. Es ist bereits im ersten Teile dieses Buches erwähnt worden, daß bei verschiedenen Körperklassen mit wachsender Molekularformel die Tendenz hervortritt, Komplexe zu bilden und so in den kolloiden Zustand überzugehen. Die Kondensationsprodukte des Zuckers, Dextrin und Stärke, sowie die Polypeptide E. Fischers und nach F. Kraffts Untersuchungen (Chem. Ber. 28 u. 29) besonders die Fettsäuren, bilden hierfür gute Beispiele. Während die niedrigen Fettsäuren normalen osmotischen Druck und normale Ionisation zeigen, tritt z. B. schon das Natriumsalz der Laurinsäure, $C_{12}H_{23}O_2Na$, hauptsächlich in Doppelmolekülen auf, und Natriumoleat, $C_{18}H_{33}O_2Na$, ruft nach Krafft in 20proz. Lösung überhaupt keine meßbare Siedepunktserhöhung mehr hervor, es verhält sich also wie ein Stoff von unendlich großem Molekulargewicht. Man kann sagen, daß sich eine Grenze zwischen Emulsionskolloiden und Kristalloiden überhaupt kaum feststellen läßt [1]). Der osmotische Druck und die damit zusammenhängenden Größen werden schon auf Grund der einfachsten möglichen Molekularformeln sehr klein und nehmen durch die mit steigendem Molekulargewicht wachsende Tendenz zur Komplexbildung noch weiter ab. Die beobachteten Werte fallen dann oft in die besonders durch ungenügende Reinigungsmethoden verursachten Fehlergrenzen.

Wo aber bei hochkondensierten Körpern, wie Stärke, Glycogen u. a., die Reinigung weit fortgeführt werden konnte, berechnen sich aus Gefrierpunktserniedrigungen und Siedepunktserhöhungen Molekulargewichte von wenigstens 100 000; vermutlich liegen auch bei diesen Stoffen Molekularkomplexe vor, also Multiple der einfachsten Molekulargewichte.

Komplexe von dieser Größe nähern sich bereits den Dimensionen, welche im Mikroskop direkt beobachtet werden können. Für ein Molekül eines Stoffes vom Molekulargewicht 100 000 ergibt eine nunmehr recht sichergestellte Berechnung das Gewicht 10^{-19} g. Nimmt man für das Molekül Kugelform und das spezifische Gewicht 1 an, so erhält man aus der Gleichung

$$\tfrac{4}{3} r^3 \pi = 10^{-19},$$

Radius $r = 3 . 10^{-7}$ cm oder Durchmesser $d = 6 . 10^{-7}$ cm.

Nun ist man seit einigen Jahren imstande, mit Hilfe des Ultramikroskops von Zsigmondy und Siedentopf Partikeln bis zu einem Diameter von $5 . 10^{-7}$ cm wahrzunehmen. In Glycogenlösungen hat man mit diesem Apparat Teilchen vom Durchmesser $6 . 10^{-6}$ cm gefunden. Sehr verdünnte Albuminlösungen erwiesen sich in Teilchen aufgelöst, deren Durchmesser zwischen $0{,}5 . 10^{-6}$ und $1 . 10^{-6}$ cm lagen. In Peptonlösungen ließen sich keine durch das Ultramikroskop wahrnehmbaren Partikeln nachweisen.

[1]) Vielleicht wird es sich mit der Zeit zweckmäßig erweisen, den Begriff kolloide Lösung, dessen Inhalt sich ja mit der Zeit stark geändert hat, ganz aufzugeben und den optisch leeren Lösungen die ultramikroskopischen Lösungen und die Emulsionen gegenüberzustellen.

Die mikroskopisch sichtbaren Teilchen erstrecken sich bis zum Diameter von etwa 2.10^{-5} cm („Mikronen"). Als Submikronen bezeichnet man die ausschließlich ultramikroskopisch wahrnehmbaren Partikeln, während diejenigen Teilchen, deren Existenz wir im Ultramikroskop nur indirekt wahrnehmen können, Amikronen genannt werden; ihr Diameter liegt etwa zwischen 5.10^{-7} und 1.10^{-7} cm.

Alles deutet darauf hin, daß kolloide Lösungen als Mischung von größeren und kleineren Molekülaggregaten anzusehen sind, in welchen alle Stufen, von den höchsten Komplexen bis zu wirklich gelösten einfachen Molekülen vorkommen und mehr oder weniger schnell ineinander übergehen können. Chemisch am wirksamsten müssen stets die kleinsten, somit die wirklich gelösten Teile sein, und so erklärt es sich wohl, daß kolloide Stoffe, welche an chemischen Umsetzungen teilnehmen, meist den für gelöste Stoffe geltenden Reaktionsgesetzen zu gehorchen scheinen.

Dieses gleichzeitige Auftreten von Molekularaggregaten so verschiedener Größe scheint sich auch bei der Diffusion der Kolloide geltend zu machen, wo ja, wie immer, der osmotische Druck die treibende Kraft ist. Wie vor kurzer Zeit wieder Arrhenius (vgl. Immunochemie, S. 17) und Herzog (Z. f. Elektroch. **12**) gezeigt haben, ist die Diffusion von Kolloiden noch meßbar. Auch in dieser Hinsicht zeigt sich also keine Diskontinuität zwischen Kolloiden und echt gelösten Körpern.

Die Konzentrationsverschiebungen, welche auch in Lösungen von Emulsionskolloiden unter dem Einfluß eines elektrischen Potentialgefälles auftreten, sind eine Folge der elektrischen Ladungen, welche die Kolloide in einer Lösung aufnehmen, wenn diese gleichzeitig Elektrolyte, besonders Säuren und Basen enthalten. Sowohl die Geschwindigkeit, mit welcher z. B. Proteïne zu den Polen wandern, als auch die Richtung der Bewegung ist in saurer und alkalischer Lösung verschieden. Durch Entfernung der Elektrolyte kann man Eiweißkörper „elektrisch neutral" machen. Diese Erscheinungen schließen sich denjenigen an, welche Quincke vor langer Zeit an Suspensionen studiert hat.

Wie bereits 1828 R. Brown gefunden hat, befinden sich die Teilchen kolloid gelöster Stoffe in einer unausgesetzt vibrierenden Bewegung, der eben nach ihm benannten sogenannten Brownschen Molekularbewegung. In neuester Zeit hat Svedberg (Z. f. Elektroch. **12**) das quantitative Studium dieser Erscheinung aufgenommen und durch sehr interessante Versuche die absolute mittlere Geschwindigkeit von Kolloidpartikeln bestimmt. Dieselbe betrug 2.10^{-2} bis 4.10^{-2} cm pro Sekunde für Platinteilchen von $2{,}5.10^{-15}$ g. (Die Geschwindigkeit ist umgekehrt proportional mit der Quadratwurzel der Molekulargewichte.) Diese Bewegung kann kaum durch sogenannte quasielastische oder durch elektrische Kräfte verursacht sein, sondern sie ist als eine Äußerung der allgemeinen Molekularbewegung der Materie aufzufassen.

Auch durch die erhebliche innere Reibung ihrer Lösungen unterscheiden sich die Emulsionskolloide stark von den Pseudolösungen der

Suspensionskolloide, welch letztere oft eine nur unerheblich größere Zähigkeit besitzen als das reine Medium. Lösungen von Emulsionskolloiden ändern ihre Zähigkeit recht erheblich unter dem Einfluß von Neutralsalzen. Die innere Reibung von amphoteren Eiweißlösungen z. B. nimmt durch Salze, wie NaCl, Na_2SO_4, ab, obwohl diese Salze für sich die Viskosität des Wassers vermehren. Die betreffenden Kurven gibt Pauli (Z. Koll. 3). Eine befriedigende Deutung für diese Tatsache hat sich noch nicht geben lassen, und sie ist um so auffallender, als Säuren und Basen in entgegengesetzter Weise wirken; den letzteren Befund hat man mit Recht so aufgefaßt, daß die Eiweißionen, welche durch Zusatz von sowohl Säuren als Basen entstehen, stärkere innere Reibung hervorrufen als amphoteres Eiweiß.

Ermittelt wird die relative innere Reibung η einer Lösung aus der Durchflußzeit t durch eine Kapillarröhre bei gegebener Temperatur. Ist die entsprechende Durchflußzeit des reinen Wassers t', ist ferner s die Dichte der Lösung und s' diejenige des Wassers, so ist $\eta = st : s't'$.

Sehr eingehend ist die fällende Wirkung der Salze, besonders der Alkalisalze, auf die Kolloide, besonders die Eiweißkörper, studiert. Die grundlegenden Arbeiten hierüber und die Anwendung der Salzfällung zur Fraktionierung von Eiweißgemischen verdankt man Hofmeister, welcher bereits 1887 die Salze nach ihrer fällenden Wirkung ordnete. Seine Arbeiten sind in neuester Zeit von Pauli (Hofm. Beitr. 3, 5) durch eingehende Versuche erweitert worden. Es ergibt sich, daß die fällenden Eigenschaften der Salze sich additiv aus den Wirkungen der Kationen und der Anionen zusammensetzen. Die folgenden Reihen beginnen mit dem am stärksten fällenden bzw. am wenigsten lösenden Ion:

SO_4, HPO_4, CH_3CO_2, Cl, NO_3, Br, J, CNS,
Li, Na, K, NH_4.

Vergleicht man diese Aufeinanderfolge mit der von mir aufgestellten Serie für die Aussalzung von Nichtelektrolyten (S. 31), so findet man vollständige Übereinstimmung, und wir haben es also, wie Hofmeister und Spiro richtig erkannt und sachgemäß erörtert haben, in beiden Fällen zweifellos mit der gleichen Erscheinung zu tun.

Auffallend ist die von Freundlich (Z. f. physik. Chem. 44) und von Höber näher studierte Tatsache, daß die Geschwindigkeit des Elektrolytzusatzes die Vollständigkeit der Ausfällung beeinflußt.

Setzt man jedoch den Eiweißlösungen geringe Mengen Säuren oder Alkalien zu, so wird dadurch die fällende Wirkung der Salze modifiziert, so daß die Reihenfolge der Ionen eine andere wird (Posternak, Ann. Inst. Pasteur 15). Auch die Ausfällungen von Eiweißkörpern durch die Salze der Erdalkalien weisen Besonderheiten auf, welche Pauli (Hofm. Beitr. 5) näher studiert hat. Im Gegensatz zu den bei nativer Reaktion durch Alkalimetalle und Mg erzeugten Fällungen sind die durch die Erdalkalisalze hervorgerufenen irreversibel; sie unterscheiden sich jedoch deutlich von den durch Schwermetalle erzeugten.

In stark saurer Lösung rufen übrigens auch Alkalisalze irreversible Fällungen hervor.

Auch die in chemischer Hinsicht noch wenig erforschte Hitzekoagulierung von kolloiden Lösungen wird durch gleichzeitig gelöste Kristalloide, besonders Salze, beeinflußt. Die Neutralsalze der Alkali- und Erdalkalimetalle erhöhen ausnahmslos den Koagulationspunkt von amphoterem Eiweiß, sie wirken also im Sinne einer Hemmung der Hitzegerinnung (Pauli); bei Säure- und Alkalieiweiß wird umgekehrt die Hitzegerinnung durch Neutralsalze befördert (Wolfg. Ostwald, Z. Koll. 2).

Ähnliche Einflüsse zeigen sich bei der für den Pflanzenchemiker noch interessanteren Denaturierung kolloider Eiweißlösungen durch Kälte (vgl. B. Lidforss [Lunds Univers. Årsskrift 1907], welcher die hohe Kälteresistenz immergrüner Pflanzen darauf zurückführt, daß gelöster Zucker die Kältedenaturierung des Eiweißes hemmt).

Adsorption. Daß für die Fällungserscheinungen der Kolloide Verbindungen zwischen ihnen und den fällenden Stoffen in Betracht kommen, wird durch sehr viele Beobachtungen wahrscheinlich gemacht, aber welches die Kräfte sind, die sich hier geltend machen, ist meist noch recht unsicher. Wir werden also vorläufig zu fragen haben, nach welchen Gesetzen diese Verbindungen sich bilden.

Haben wir ein Kolloid in der wässerigen Lösung eines kristalloiden Stoffes suspendiert, so vereinigt sich ein Teil desselben mit dem Kolloid. Lassen sich rein chemische Beziehungen zwischen den beiden Körpern nicht auffinden, so wird man zunächst an eine Verteilung im Sinne des Berthelot-Nernstschen Satzes denken (vgl. S. 14). Zwischen amorphen festen Körpern und Farbstoffen scheint eine solche Verteilung nicht selten einzutreten; hierauf beruhen nach O. N. Witt zahlreiche Färbungsvorgänge, wobei also der zu färbende Stoff die Rolle des festen Lösungsmittels spielt. Auch sind in der Tat Fälle bekannt geworden, in welchen die Verteilung eines Elektrolyten zwischen Kolloid und Wasser einem Gesetz gehorcht von der Form:

$$\frac{C_1}{C_2^n} = const,$$

wo C_1 die Konzentration des Elektrolyten in der wässerigen Lösung, C_2 diejenige im Kolloid bezeichnet. Der Exponent n ist meist erheblich größer als 1; viele Adsorptionsversuche haben zu Werten geführt, welche zwischen 4 und 5 liegen. In anderen Fällen ist es jedoch nicht möglich gewesen, nach der obigen Formel eine Konstante zu berechnen, und man muß sagen, daß das Gesamtgebiet der Vorgänge, welche wir als „Adsorptionen" bezeichnen, noch sehr der Aufklärung bedürftig ist. Im Anschluß an diese Erscheinungen sind die eingehenden Versuche zu erwähnen, welche Bechhold über die Diffusion von Kolloiden durch Membrane, Gallerten u. dgl. angestellt hat (Z. f. physik. Chem. **60**). Auch hier kommt in erster Linie „Adsorption" in Betracht. Mit der

Molekulargröße geht das Durchdringungsvermögen der Kolloide nicht immer parallel.

Wesentlich für die Adsorption scheinen die sauren bzw. basischen Eigenschaften der sich bindenden Stoffe zu sein.

Eine alle Tatsachen umfassende Theorie hat sich bis jetzt auch für das engere Gebiet der Emulsionskolloide noch nicht ergeben. Die Aussalzung der Eiweißkörper aus neutraler Lösung ist wohl auf die gleichen Ursachen zurückzuführen, wie die S. 31 besprochene Aussalzung der Kristalloide. Für die Vorgänge in saurer und alkalischer Lösung kommen wohl die rein chemischen Wirkungen der Salzbildung, des doppelten Umsatzes und der Dissoziationsbeeinflussung mehr in Betracht, als dies bisher angenommen wird. Auch für Verbindungen zwischen Neutralsalzen und amphoterem Eiweiß lassen sich Analoga in stöchiometrischen Verbindungen finden. Überhaupt reicht wohl das Beobachtungsmaterial noch nicht aus, um die Bindungen zwischen Neutralsalzen und Kolloiden allgemein den Adsorptionserscheinungen zuzuzählen und sie den nach stöchiometrischen Gesetzen erfolgenden chemischen Reaktionen gegenüberzustellen.

Gallerten. Durch gewisse Veränderungen der Temperatur und des Salzgehaltes erstarren manche kolloidhaltigen Flüssigkeiten zu einer scheinbar homogenen Masse von eigenartiger halbfester Konsistenz, einer sogenannten Gallerte. Unter den Suspensionskolloiden sind die Kieselsäure und die Tonerde, unter den Emulsionskolloiden Agar-Agar und Gelatine die besten Beispiele. Wesentlich gleichartig mit letzteren scheinen die Gallerten zu sein, welche durch Quellung befeuchteter Substanzen entstehen können.

Die Homogenität dieser Gallerten ist indessen nur scheinbar. Wenn auch bei weitem nicht in allen, so kann man doch in vielen Fällen im Mikroskop wahrnehmen, daß die erstarrte Masse Maschen- oder Wabenstruktur besitzt, daß also beim Erstarren eine Entmischung stattgefunden hat, deren Verlauf Hardy mikroskopisch verfolgt hat.

Unter den wenigen allgemeinen Resultaten über Gallertbildung ist Paulis Befund (Hofm. Beitr. 2) hervorzuheben, daß die Salze bzw. Ionen denselben relativen Einfluß auf die Ausflockung wie auf die Gelatinierung ausüben, daß also die oben (S. 35) angegebene Reihenfolge $SO_4 \ldots Cl \ldots CNS$ auch für die Veränderung des Schmelz- bzw. Erstarrungspunktes der Gelatine gilt. Eine entsprechende Parallelität hatte bereits früher Hofmeister für die Ausflockung und Quellung gefunden.

Manche Vorgänge, an welchen Kolloide beteiligt sind, verlaufen mit auffallender Langsamkeit, und besonders nähern sich, wie van Bemmelen gezeigt hat, Gallerten oft mit außerordentlicher Trägheit ihrem Gleichgewichtszustand. Dies ist um so auffallender, als Ionen und ungeladene

Moleküle in wässerigen Gallerten einen nur wenig größeren Reibungswiderstand finden als in reinem Wasser, und Reaktionen in erstarrter Gelatine ihre normale Geschwindigkeit besitzen.

Bildung von Kolloidhäutchen. Es ist in diesem Zusammenhang noch eine Erscheinung zu erwähnen, welcher vermutlich eine weitgehende biologische Bedeutung zukommt. Manche Emulsionskolloide bilden an der Oberfläche ihrer Lösungen sehr dünne elastische Häutchen. Dieser früher mehrfach ungenügend gedeutete Vorgang läßt sich nach Metcalf (Z. f. physik. Chem. 52) auf zwei allgemeine thermodynamisch beweisbare Sätze zurückführen:

Der erste lautet: Ein Stoff, welcher die Oberflächenspannung eines Lösungsmittels vermindert, muß sich an der Oberfläche ansammeln. Dieser Satz macht zwar eine Konzentrationsvergrößerung des löslichen Peptons, nicht aber seine Ausscheidung zu einer festen Haut verständlich. Nun läßt sich aber weiter folgendes zeigen: Wenn durch eine Reaktion in einer Lösung ein Stoff entstehen kann, welcher die Oberflächenspannung herabsetzt, so ist diese Reaktion an der Oberfläche begünstigt. Das Produkt, welches eine feste unlösliche Haut bildet, muß sich also an der Oberfläche ansammeln. Welcher Art die Reaktion ist, welche diesen unlöslichen Körper aus Pepton bildet, hat noch nicht festgestellt werden können.

Höber erwähnt folgenden interessanten Fall von Häutchenbildung: Wenn ein Tropfen Protoplasma von einer Protozoenspezies in ein anderes Individuum derselben Spezies eingebracht wird, so wird er von diesem aufgenommen. Wenn er jedoch in das Protoplasma einer anderen Spezies gebracht wird, so umschließt er sich mit einer Membran und bleibt unterschiedlich. Höber schreibt dies der Oberflächenspannung zu. Im ersten Falle sind die zwei Protoplasmamengen identisch, und es kann zwischen ihnen keine Trennungsfläche entstehen. Im zweiten Falle sind die beiden Protoplasmen chemisch verschieden, und deshalb kann eine Grenzfläche mit definierter Oberflächenspannung auftreten. Die Bildung der Trennungsmembran vergleicht nun Metcalf mit der Bildung der Häutchen an den freien Oberflächen von Peptonlösungen.

Allerdings wäre nicht ausgeschlossen, daß eine chemische Reaktion zwischen den beiden verschiedenen Protoplasmen an der Trennungsfläche zu einem unlöslichen membranbildenden Körper führt.

Oberflächenspannung von Lösungen. Die Teilnahme der Oberflächenerscheinungen an biologischen Vorgängen ist aller Wahrscheinlichkeit nach viel häufiger und wichtiger als dies der gegenwärtig geläufigen Vorstellung entspricht; es liegt dies zum Teil daran, daß die Beziehungen zwischen Oberflächenspannung und Zusammensetzung von Lösungen noch sehr unvollkommen bekannt sind.

Jeder flüssige (und feste) Stoff hat bekanntlich das Bestreben, seinem Dampf gegenüber eine so kleine Oberfläche als möglich anzunehmen. Die

Energie, welche in diesem Sinne wirkt, die Oberflächenenergie, setzt sich zusammen aus der Größe der Oberfläche und der Oberflächenspannung, welche sich innerhalb der Grenzschicht ausbildet. Dieselbe läßt eine freischwebende Flüssigkeit Kugelgestalt annehmen und übt auf ihr Inneres einen Druck aus, welcher umgekehrt proportional mit dem Radius der Kugel ist.

Die Messung der Oberflächenspannung geschieht durch Bestimmung der kapillaren Steighöhen, der Höhe von Luftblasen oder Flüssigkeitstropfen oder durch Wägung der Tropfen, welche aus einer benetzten dickwandigen Kapillarröhre von bekanntem äußeren Halbmesser abfallen. Die Werte der Oberflächenspannung werden häufig als „Kapillaritätskonstanten" bezeichnet.

Einen fundamentalen Satz über die Beziehung zwischen Oberflächenspannung von Lösungen haben wir bereits S. 38 erwähnt: Ein Stoff, welcher die Oberfläche eines Lösungsmittels vermindert, muß sich an der Oberfläche ansammeln.

Anorganische Salze erhöhen nach QUINCKES Versuchen im allgemeinen die Oberflächenspannung des Wassers, organische Stoffe erniedrigen meist (LINEBARGER, FORCH, LEWIS). Letztere Stoffe werden sich also an der Oberfläche konzentrieren, während in Salzlösungen die Oberflächenschicht weniger konzentriert ist als das innere Volumen. Die molekulare Erhöhung der Oberflächenspannung von Salzlösung variiert mit der Konzentration. So beträgt dieselbe:

für 0,59 norm. NaCl . . .	0,159	für 0,40 norm. KNO_3 . .	0,103
„ 0,40 „ $NaNO_3$ . .	0,139	„ 0,50 „ $ZnSO_4$ . .	0,099

Beziehungen zwischen der Änderung der Oberflächenspannung durch gelöste Körper und ihrer Löslichkeit hat J. TRAUBE in zahlreichen Arbeiten (siehe z. B. PFLÜG. Arch. 105) festzustellen gesucht; wenn man auch mit der daselbst gegebenen theoretischen Behandlung oft nicht einverstanden sein wird, so verdienen manche daselbst beschriebene experimentelle Resultate die Beachtung des Biochemikers.

Kap. VI. Reaktionsgeschwindigkeit.

Die einfachsten chemischen Reaktionen bestehen darin, daß jedes Molekül sich unabhängig von anderen umlagert oder in zwei bzw. mehrere neue zerfällt. Ein Vorgang der letzteren Art ist die Spaltung des Arsenwasserstoffs in Arsen und Wasserstoff, welche von VAN 'T HOFF und COHEN eingehend studiert worden ist. Bei etwa 300° verläuft diese Reaktion mit gut meßbarer Geschwindigkeit. Aus der Formelgleichung:

$$AsH_3 = As + 3H$$

geht hervor, daß 1 Raumteil AsH_3 1,5 Raumteile H_2 liefert; die Reaktion läßt sich also durch die eintretende Volumänderung bei konstantem Druck oder besser durch die Druckveränderung bei konstantem Volumen verfolgen. Es hat sich gezeigt, daß die in der Zeiteinheit umgewandelte

Menge Arsenwasserstoff proportional ist mit dem Druck bzw. mit der Konzentration dieses Gases.

Reaktionen dieser Art nennt man monomolekulare oder Reaktionen der ersten Ordnung.

Zu dieser Klasse von Umsetzungen gehört auch die Hydrolyse des Rohrzuckers zu Glucose und Fructose:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = 2\,C_6H_{12}O_6.$$

Allerdings nimmt, wie die Formel zeigt, auch das Wasser an diesem Vorgang teil, indessen ist dieser Stoff, wenn wir mit verdünnten Zuckerlösungen arbeiten, in so großem Überschuß vorhanden, daß seine Konzentration sich während des Reaktionsverlaufes nicht merkbar ändert; es ändert sich also tatsächlich nur die Konzentration einer Molekülart, des Rohrzuckers. Wie sich der Arsenwasserstoff proportional mit seinem Gasdruck spaltet, so ist bei der Hydrolyse des Rohrzuckers dessen osmotischer Druck die für die Reaktionsgeschwindigkeit primär bestimmende Größe; bei nicht allzu konzentrierten Lösungen herrscht indessen so annähernde Proportionalität zwischen osmotischem Druck und Konzentration, daß letztere ohne weiteres in die Rechnung eingeführt werden kann (vgl. S. 10). Durch das Studium dieser klassisch gewordenen Reaktion gelangte Wilhelmy zum Gesetz für den zeitlichen Verlauf monomolekularer Reaktionen.

Bezeichnet man die Anfangskonzentration, also die ursprüngliche Anzahl g-Moleküle Rohrzucker pro Liter, mit a, ferner die (pro Liter) nach t Minuten gespaltene Zuckermenge mit x, so bleiben nur mehr $a - x$ g-Moleküle Rohrzucker zurück. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nichts anderes als die Konzentrationsänderung in der Zeiteinheit, somit $dx : dt$ (wo d die in der Differentialrechnung übliche Bedeutung hat). Das Gesetz, daß die in der Zeiteinheit umgesetzte Menge proportional ist mit der in dieser Zeiteinheit vorhandenen Menge, wird exakt durch die leicht verständliche Gleichung ausgedrückt:

$$\frac{dx}{dt} = k\,(a - x),$$

wo k eine Konstante bedeutet.

Durch Integration erhält man hieraus:

$$k = \frac{1}{t}\,ln\,\frac{a}{a - x} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{0{,}4343\,.\,t}\,log\,\frac{a}{a - x},$$

wenn man mit ln natürliche und mit log dekadische Logarithmen bezeichnet. k wird Reaktionskonstante oder Geschwindigkeitskonstante genannt und gibt an, welcher Bruchteil der Konzentration sich in der Zeiteinheit umsetzen würde, wenn man die der Reaktion unterliegende Stoffmenge konstant hielte.

Der Verlauf der hydrolytischen Spaltung (Inversion) des Rohrzuckers kann auf Grund des sich ändernden Drehvermögens der Lösung für polarisiertes Licht leicht verfolgt werden. Eine Rohrzuckerlösung, welche ursprünglich 38,5° nach rechts dreht, zeigt nach vollständiger

Hydrolyse eine Linksdrehung von 12,9°. Wenn nun nach 2000 Minuten die Rotation + 12° beträgt, so hat sich dieselbe in dieser Zeit um 26,5° geändert, so daß der umgewandelte Teil der ganzen Rohrzuckermenge

$$\frac{26{,}5}{38{,}5 + 12{,}9} = 0{,}515$$

betragen muß.

Die folgenden, von Cohen an einer 10proz. Rohrzuckerlösung angestellten Beobachtungen gelten für 18° und für etwa $^1/_8$ norm. HCl als Katalysator.

Minuten	Drehung	100 000 k
0	+ 38,5	—
1338	18,8	15,6
1960	12,3	15,7
(2000)	12,0	15,7
2650	6,8	15,7
5879	— 6,7	15,6
∞	— 12,9	—

Die Gültigkeit des besprochenen Gesetzes hat in zahlreichen anderen Fällen, so z. B. bei der Spaltung des Wasserstoffperoxyds und bei der Hydrolyse von Estern verdünnter Lösungen experimentell bestätigt werden können.

Bimolekulare Reaktionen. Wirken zwei in Lösung befindliche Molekulararten chemisch aufeinander ein und ändern somit gleichzeitig ihre Konzentration, so wird der Reaktionsverlauf ein anderer. Eines der beststudierten Beispiele für derartige, sogenannte bimolekulare Reaktionen ist die Verseifung eines Esters durch starke Basen. Auch diese Reaktion verläuft vollständig, d. h. bis zum vollständigen Verbrauch eines der reagierenden Stoffe. Lösen wir, der Einfachheit wegen, äquivalente Mengen von z. B. Äthylacetat und Natriumhydroxyd zur Konzentration a, so müssen nach t Minuten, wenn sich x g-Moleküle pro Liter umgesetzt haben, noch $a - x$ g-Moleküle übrig sein. Die Geschwindigkeit muß in diesem Falle proportional sein mit der Konzentration jedes der beiden Stoffe, somit

$$\frac{dx}{dt} = k''(a - x)^2.$$

Integrieren wir diese Differentialgleichung, so ergibt sich leicht:

$$k'' = \frac{1}{at} \cdot \frac{x}{(a - x)}.$$

Die Bedeutung dieser Konstanten k'' ist hier analog wie diejenige der Konstanten erster Ordnung, indessen ist dieselbe hier nicht nur abhängig von der Wahl der Zeiteinheit (Minuten, Stunden), sondern auch von den absoluten Konzentrationen.

Die folgende Tabelle gibt einen von TH. MADSEN mit Äthylacetat und Natronlauge bei 10,2° ausgeführten Verseifungsversuch wieder. Neben den Zeiten t stehen die Konzentrationen $a - x$ und die Reaktionskonstanten k''.

t Minuten	$a - x$	k''	t Minuten	$a - x$	k''
0	0,018 40	—	16	0,010 96	2,28
3,8	0,015 92	2,23	20,1	0,010 12	2,23
7,3	0,014 08	2,28	24,0	0,009 12	2,28
12,3	0,012 12	2,28	27,1	0,008 68	2,23

Haben die beiden miteinander reagierenden Stoffe nicht von Anfang an gleiche Konzentration, so ist, wenn die Konzentrationen a bzw. b betragen:

$$\frac{dx}{dt} = k''(a - x)(b - x),$$

woraus sich durch Integration ergibt:

$$k'' = \frac{1}{(a - b)t} ln \frac{(a - x)b}{(b - x)a}.$$

Als weiteres Beispiel für bimolekulare Reaktionen sei erwähnt die Bildung von Natriumglycolat aus Natriumchloracetat und NaOH nach der Formel:

$$NaOH + CH_2Cl.CO_2Na = CH_2(OH).CO_2Na + NaCl.$$

Komplizierter und relativ selten sind trimolekulare Reaktionen, deren Verlauf im einfachsten Falle durch die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = k'''(a - x)^3$$

dargestellt sein muß. Reaktionen von noch höherer Ordnung als der dritten sind nicht bekannt.

Reaktionen, an welchen, der chemischen Umsetzungsgleichung nach, mehr als drei Moleküle teilnehmen, verlaufen stets in mehreren Abschnitten, so daß eine solche Reaktion sich tatsächlich aus mehreren aufeinander folgenden zusammensetzt. Während z. B. die Bildung von Hexosen gewöhnlich folgendermaßen formuliert wird:

$$6\,HCHO = C_6H_{12}O_6,$$

wonach also eine Reaktion der sechsten Ordnung vorläge, zeigte dem Verfasser eine quantitative Untersuchung (Chem. Ber. **39**, 39), daß die Kondensation stufenweise erfolgt, also über Glycolaldehyd, Glycerinaldehyd usw. geht.

Einfluß der Anfangskonzentrationen. Vergleichen wir die obenstehenden Ausdrücke für die Konstanten der ersten und zweiten Ordnung:

$$k = \frac{1}{t} ln \frac{a}{a - x} \quad \text{und} \quad k'' = \frac{1}{at} \cdot \frac{x}{(a - x)},$$

so ist unmittelbar ersichtlich, daß die Geschwindigkeit im ersteren Falle unabhängig von der Anfangskonzentration a ist, im letzteren Falle dagegen umgekehrt proportional derselben.

Aus dem zeitlichen Verlauf einer Reaktion läßt sich somit oft ein Einblick in den sogenannten Mechanismus des Vorganges gewinnen, indem man zunächst entscheiden kann, wie viele Moleküle oder Molekülarten daran beteiligt sind. In dieser Hinsicht kann man nämlich aus der einfachsten chemischen Formulierung nicht immer sichere Schlüsse ziehen. Dafür bildet die oben erwähnte Formaldehydkondensation einen Beleg. Ferner sollte man erwarten, daß die bekannte Umwandlung des Ammoniumcyanats in Harnstoff, $NH_4.CNO \longrightarrow CO(NH_2)_2$, eine monomolekulare Reaktion sei; Walker hat indessen gezeigt, daß sie bimolekular ist und demgemäß folgendermaßen zu schreiben ist:

$$^{+}NH_4 + {}^{-}CNO = CO(NH_2)_2.$$

Bereits S. 40 haben wir gesehen, daß die Inversion des Rohrzuckers in verdünnter Lösung monomolekular verläuft, da die eine Reaktionskomponente, das Wasser, in großem Überschuß anwesend ist. Ganz allgemein kann man einer bimolekularen Reaktion einen monomolekularen Verlauf aufzwingen, wenn die eine der beiden Molekülarten in relativ großer Menge eingeführt wird. In diesem Falle wird ja der Faktor $(b - x)$ der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k''(a - x)(b - x)$$

praktisch konstant.

Unvollständig verlaufende Reaktionen. Mit van 't Hoff betrachten wir das Gleichgewicht eines reversibeln Vorgangs als dadurch entstanden, daß zwei einander entgegengesetzte Reaktionen unter gewissen Bedingungen von Temperatur, Druck und Konzentration mit der gleichen Geschwindigkeit verlaufen und sich somit in ihren Wirkungen vollständig aufheben. Wir nehmen z. B. an, daß zwei tautomere Formen a und x miteinander im Gleichgewicht stehen und daß a sich zu x mit der Geschwindigkeitskonstante k_1 umlagert, x andererseits sich mit der Geschwindigkeitskonstante k_2 in a zurückverwandelt. Nach dem eben Gesagten wird das Gleichgewicht dadurch bedingt, daß die Geschwindigkeit der beiden Reaktionen gleich wird. Somit gilt beim Gleichgewicht:

$$k_1(a - x) = k_2 x,$$

und die Gleichgewichtskonstante K ist gegeben durch das Verhältnis der beiden Geschwindigkeitskonstanten (vgl. S. 15):

$$K = \frac{k_1}{k_2}.$$

Allgemein gilt für einen Vorgang, der in zwei entgegengesetzten Reaktionen besteht, die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k_1(a - x) - k_2 x.$$

Die Geschwindigkeit, welche wir beobachten, ist also die Differenz der zwei mit verschiedener Geschwindigkeit verlaufenden, entgegengesetzt

gerichteten Vorgänge. So ist z. B. die Hydrolyse eines Esters das Resultat zweier Reaktionen, von welchen die eine zu Alkohol und Säure führt und die andere den Ester zurückzubilden strebt.

Durch Integration obiger Differentialgleichung erhält man:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \frac{Ka}{Ka - (1+K)x}.$$

Unter den physiologisch wichtigen Reaktionen sind viele, welche nicht in einem homogenen Medium verlaufen, sondern an der Grenzfläche zweier Phasen. Unter gewissen Bedingungen lassen sich auch solche Vorgänge leicht überblicken. Schüttelt man z. B. eine im Überschuß angewandte Menge eines schwer löslichen Esters mit einer verdünnten Salzsäurelösung, in welcher der Ester (soweit er gelöst ist) mit einer gewissen Geschwindigkeit hydrolytisch gespalten wird, so hält man eben durch das Schütteln die Konzentration des gelösten Esters konstant, da diejenigen Quantitäten, welche durch die hydrolytische Spaltung verschwinden, durch Diffusion der Lösung stetig wieder zugeführt werden. Ist die Geschwindigkeit, mit welcher dieser Ersatz geschieht, groß im Vergleich zur Reaktionsgeschwindigkeit, so tritt, falls die Reaktion vollständig verläuft, der einfache Fall ein, daß in jedem Augenblick die gleiche Estermenge gespalten wird, solange überschüssiges Substrat (überschüssiger Ester) vorhanden ist. Es wird also:

$$\frac{dx}{dt} = const.$$

Nach einem oben (S. 29) erwähnten Grundsatz ist die aktive Masse eines (im Überschuß vorhandenen) schwer löslichen Stoffes konstant. Es muß also im letzterwähnten Falle die aktive Masse des Esters und damit die Reaktionsgeschwindigkeit in der wässerigen Lösung unabhängig sein von den anwesenden Mengen ungelösten Esters. Eine typische heterogene Reaktion dieser Art ist von H. Goldschmidt eingehend studiert worden (Z. f. physik. Chem. **31**). Bedingung für die Gültigkeit der obigen einfachen Beziehung $dx : dt = const$ ist, daß die Lösung ständig in bezug auf den reagierenden Körper gesättigt ist. Man kann dies außer durch kräftiges Schütteln auch durch äußerst feine Verteilung des sich lösenden Körpers erreichen, so daß die Berührungsfläche zwischen ihm und der Lösung sehr groß wird. Derartige außerordentlich große Grenzflächen kommen besonders in sogenannten kolloiden Lösungen vor.

Verläuft im Gegenteil die chemische Reaktion sehr schnell und ist die Grenzfläche gleichzeitig klein, so wird eine stetige vollständige Sättigung der Lösung nicht erreicht und die Diffusionsgeschwindigkeit gewinnt den vorherrschenden Einfluß auf den zeitlichen Verlauf des gesamten Vorganges. Im Grenzfall werden für ihn dieselben Gesetze gelten wie für die Diffusion.

Das einfachste und vielleicht lehrreichste Beispiel einer heterogenen Reaktion finden wir in der Auflösung eines festen Körpers, welche

zuerst von A. A. Noyes und Whitney studiert worden ist. Die Geschwindigkeit, mit welcher sich ein Stoff löst, ist gegeben durch die Differenz zwischen der Konzentration des zur Zeit t in Lösung befindlichen Stoffes und der Konzentration S, welche sich bei der Sättigung einstellt. Das für den Auflösungsprozeß gültige Gesetz läßt sich einfach herleiten, wenn man denselben als einen Diffusionsvorgang betrachtet. Man geht davon aus, daß die feste Substanz stets von einer, allerdings sehr dünnen Schicht gesättigter Lösung umgeben ist, und daß von dieser aus stets eine Diffusion in die übrigen Teile der Lösung hinein erfolgen muß. Nach dem Fickschen Diffusionsgesetz (siehe S. 13) muß dann die Auflösungsgeschwindigkeit proportional sein mit der Differenz zwischen der Sättigungskonzentration S und der zur Zeit t herrschenden Konzentration x. Somit ist:

$$\frac{dx}{dt} = k(S - x).$$

Gleichgewicht tritt ein, wenn $S = x$.

Reaktionsgeschwindigkeit und maximale Arbeit. Im eben behandelten Falle stellt offenbar das osmotische Druckgefälle die treibende Kraft des Vorganges dar, dessen Geschwindigkeit außerdem durch die Reibung der diffundierenden Moleküle gegen das Lösungsmittel bestimmt wird. Bei allen chemischen Umwandlungen hängt die Geschwindigkeit einerseits von der treibenden Kraft ab, andererseits von einer Größe, die man als chemischen Widerstand bezeichnen kann, so daß

$$\text{Geschwindigkeit} = \frac{\text{treibende Kraft}}{\text{chemischer Widerstand}}$$

in Analogie mit dem Fundamentalgesetz von Ohm. Die treibende Kraft jeder Reaktion ist gegeben durch die maximale Arbeit, welche die Reaktion leisten kann. Diese maximale Arbeit A läßt sich nach van 't Hoff aus der Gleichgewichtskonstante K einer Reaktion berechnen (vgl. Kap. VIII) nach der Gleichung

$$A = RT \ln K.$$

In welcher Weise der „chemische Widerstand" einer Reaktion mit den individuellen Konstanten der Komponenten zusammenhängt, ist noch unbekannt; jedenfalls ist diese Größe in hohem Grade von der Temperatur und oft auch von Strahlungseinflüssen abhängig.

Am auffallendsten sind jedoch diejenigen Geschwindigkeitsbeeinflussungen, welche schon durch kleine Mengen fremder Stoffe, sogenannte Katalysatoren, bewirkt werden.

Katalyse.

Die oben erwähnten Spaltungen des Rohrzuckers, der Ester und des Wasserstoffperoxyds verlaufen in Lösungen von reinstem Wasser mit kaum merkbarer Geschwindigkeit. Diese Reaktionen können aber in höchstem Grade beschleunigt werden, wenn man gewisse Stoffe hin-

zufügt, welche wir nach dem Vorschlage von Berzelius (1835) Katalysatoren nennen.

Einen Katalysator pflegt man nunmehr mit Wilh. Ostwald als einen Stoff zu definieren, der, ohne selbst verbraucht zu werden (bzw. ohne in den Endprodukten der Reaktion zu erscheinen), die Geschwindigkeit ändert, mit welcher ein chemisches System seinem Gleichgewicht zustrebt. Dieses Gleichgewicht wird, wenigstens in den einfachsten Fällen, durch den Katalysator nicht merkbar geändert; die mathematische Behandlung des Vorganges wird dann verhältnismäßig sehr einfach. Allerdings sind verwickeltere Fälle, in welchen neben der Geschwindigkeit auch die Gleichgewichtslage einer Reaktion geändert wird, nicht selten, besonders bei der biologisch wichtigen Gruppe von organischen Katalysatoren, welche man als Enzyme bezeichnet (vgl. Kap. VII).

Oft sieht es so aus, als ob der Katalysator nicht bloß beschleunige, sondern vielmehr eine Reaktion, welche ohne seine Mitwirkung scheinbar gar nicht eintritt, überhaupt erst hervorrufe. So reagieren Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander nur in Anwesenheit von fein verteiltem Platin oder von ähnlichen Stoffen. Erhitzt man jedoch ein derartiges System auf höhere Temperatur, so kann man zeigen, daß die Reaktion auch ohne die Mitwirkung eines Katalysators eintritt.

Wir können auf eine Theorie der katalytischen Wirkungen nicht eingehen, ohne vorher einige Erfahrungstatsachen von allgemeiner Bedeutung zu erwähnen.

Wie wir bereits S. 41 erwähnt haben, werden Ester nach der Formel für monomolekulare Reaktionen gespalten, wenn eine gewisse Menge einer starken Mineralsäure anwesend ist. Die Konstante erster Ordnung, durch welche die Geschwindigkeit in diesem Falle ausgedrückt werden kann, wächst ungefähr proportional mit der Konzentration der Säure. Fungiert eine schwache (organische) Säure als Katalysator, so nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit langsamer zu als die Konzentration dieser Säure. Ein Vergleich zwischen der katalytischen Kraft der verschiedenen Säuren hat ergeben, daß äquivalente Mengen verschiedener Säuren proportional mit ihrem Dissoziationsgrade wirken. Dieser Schluß, welchen Arrhenius bereits 1884 aus seiner Dissoziationstheorie zog, wurde bald darauf von Ostwald an einem großen Versuchsmaterial bestätigt. Für sehr verdünnte Lösungen starker Säuren besteht so gut wie vollständige Proportionalität zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Konzentration der von der katalysierenden Säure gebildeten Wasserstoffionen.

Wie erwähnt, beeinflußt der Katalysator in so einfachen Fällen wie die Katalyse von Estern nicht das Gleichgewicht. Da nun nach van 't Hoff die Gleichgewichtskonstante K nach der Formel $K = k_1 : k_2$ mit den Geschwindigkeitskonstanten k_1 der Esterspaltung und den Ge-

schwindigkeitskonstanten k_2 der Esterbildung in Beziehung steht, so folgt, daß auch die Esterbildung durch eine gegebene Menge Säure in gleichem Grade beschleunigt werden muß wie die Hydrolyse.

Autokatalyse. Es ist eine bekannte Tatsache, daß eine Lösung von reinem Äthylacetat in Wasser lange Zeit fast unzersetzt bleibt, daß aber die Spaltung in Essigsäure und Alkohol rasch fortschreitet, sobald sie einmal begonnen hat. Die Spaltungsgeschwindigkeit wächst in diesem Falle stetig, bis die Gleichgewichtslage erreicht ist. Es beruht dies darauf, daß in der Lösung durch die zunehmenden Essigsäuremengen immer mehr Wasserstoffionen gebildet werden, so daß der wirksame Teil des Katalysators durch die Reaktion selbst zunimmt. Solche Vorgänge werden Autokatalysen genannt; die Integralformeln, nach welchen sich solche auch physiologisch recht interessante Reaktionen berechnen lassen, findet man in Ostwalds „Lehrbuch der allgemeinen Chemie", 2. Aufl., Bd. II, 2.

In der gleichen Weise, wie eine Reaktion beschleunigt wird, kann sie auch durch mehr oder weniger kleine, zuweilen minimale Mengen einer scheinbar an der Reaktion nicht beteiligten Substanz verzögert werden: Negative Katalyse.

Am auffallendsten ist wohl, welch verschwindend kleinen Quantitäten eines Katalysators genügen, um in wässeriger Lösung verlaufende Oxydations- oder Reduktionsprozesse zu beeinflussen. So sind beispielsweise schon die äußerst geringen Manganmengen, welche in gewöhnlichem Glas enthalten sind, imstande, die Spaltung des Wasserstoffperoxyds merkbar zu beschleunigen. Ferner reichen die höchstens nach Milliontel Grammen zu zählenden Mengen von Kupfer, welche sich im gewöhnlichen Wasser finden, hin, um die Oxydation von Natriumsulfit stark zu beschleunigen. Man wird hiernach nicht anstehen, die Vergiftungen von Pflanzen, welche ebenfalls durch staunenswert geringe Kupferkonzentrationen erfolgen (vgl. Pfeffer, Pflanzenphysiologie II, S. 334 ff.) — es soll bereits aus einer Kupferblase destilliertes Wasser schädlich sein — den katalytischen Wirkungen zuzuzählen. Wenn man damit auch noch keine Erklärung des physiologischen Vorganges gewinnt, so ist doch der Anschluß an ein größeres chemisches Tatsachengebiet erreicht, und man braucht nicht zu ad hoc gemachten Hypothesen über chemische Reize u. dgl. seine Zuflucht zu nehmen.

Zu den Katalysen gehören in gewissem Sinne auch die enormen Einflüsse von Wasserspuren auf die Reaktionsfähigkeit von Stoffen, welche in trockenem Zustande einander überhaupt nicht anzugreifen scheinen. Unter den wichtigsten hierher gehörenden pflanzenphysiologischen Prozessen sei der Eintritt der Keimungsreaktionen eines Samenkorns durch Wasseraufnahme erwähnt. Hierbei spielt sich im Laufe von wenigen Tagen eine Reihe von Vorgängen ab, welche vorher in Ermangelung von Wasser vielleicht in Jahrhunderte langem Stillstand verharrt waren. Allerdings haben wir hier einen Fall, wo sich nicht

nur die Geschwindigkeiten, sondern auch die Gleichgewichte merkbar ändern dürften.

Wesentlich gleichartig mit den erwähnten Einflüssen gelöster Katalysatoren sind die Kontaktwirkungen, welche feste Stoffe, Gefäßwände aus Metall usw., ausüben; da analoge Wirkungen aber im pflanzlichen Organismus wohl nur seltener auftreten, wollen wir nicht näher auf sie eingehen.

Theorie der Katalyse. Wenn ein in verdünnter Lösung wirkender Katalysator nur die Geschwindigkeit einer Reaktion erhöht, ohne ihr Gleichgewicht zu verschieben, so kann die maximale Arbeit, welche man dem Prozeß entnehmen kann, durch den Katalysator nicht geändert werden, denn das System gelangt ja in diesem Falle mit und ohne Katalysator vom gleichen Anfangszustand zum gleichen Endzustand. Die treibende Kraft bleibt also dieselbe, es ändert sich das, was als „chemischer Widerstand" bezeichnet wurde. In sehr anschaulicher Weise hat Ostwald deshalb die Katalysatoren mit Schmiermitteln verglichen, welche gleichfalls nur dadurch wirken, daß sie den inneren Widerstand einer Maschine herabsetzen.

Um nun zu einer theoretischen Behandlung der Katalyse zu gelangen, haben wir zunächst zu fragen, in welcher Weise der Katalysator am geeignetsten in die Berechnung eingeführt wird. Daß der beschleunigende Stoff, wenn er auch nicht in der Bruttoformel der Reaktion vorkommt, trotzdem in irgend einer Weise an der Reaktion teilnimmt und nicht nur durch eine Art von mechanischem Kontakt wirkt, dürfte von keinem Chemiker ernstlich bezweifelt werden.

Lange hat man versucht, der Lösung des Katalyseproblems durch Annahme von Zwischenreaktionen näher zu kommen, und auch in neuerer Zeit haben mehrere Physikochemiker, besonders G. Bredig und seine Schüler, diese Annahme eifrig vertreten (vgl. unter anderem Ergebnisse der Physiologie **1**). Geht z. B. ein Stoff a in den Stoff z über, so ist es ja denkbar, daß eine Teilreaktion $a \longrightarrow m$ und eine darauf folgende $m - z$ schneller zu einer vollständigen Umsetzung führen als die direkte Reaktion $a - z$. Man stellt sich dabei vor, daß die Bildung des Zwischenkörpers durch den Katalysator veranlaßt wird. Indessen wird man meist auf schwer zu überwindende Schwierigkeiten stoßen, wenn man, um die erwähnte Annahme zu prüfen, die Geschwindigkeiten der beiden Teilreaktionen $a \longrightarrow m$ und $m - z$ getrennt bestimmen will, und eine allgemeine Antwort auf die Frage, welche Stoffe überhaupt eine Reaktion beschleunigen, dürfte sich auf diesem Wege kaum gewinnen lassen.

Der Verfasser hat deswegen versucht, das Problem von einer anderen Seite anzugreifen, und hat dabei an folgende Tatsachen angeknüpft (Z. f. physik. Chem. **36** u. **47**). Verläuft eine Reaktion direkt durch Wechselwirkung zwischen zwei in mäßigen Konzentrationen vorhandenen freien Ionenarten, so erreicht die Reaktion ihre Gleich-

gewichtslage augenblicklich, oder wenigstens in Zeiträumen unter der Größenordnung einer Sekunde, sogar bei sehr tiefen Temperaturen. Eine solche Reaktionsgeschwindigkeit besitzen nach allem, was wir über chemische Vorgänge wissen, undissoziierte, organische Moleküle nicht. Wir werden deswegen zu der Annahme geführt, daß alle Stoffe, welche sich nach dem Schema

$$AB + CD \longrightarrow AC + BD$$

umsetzen, dies durch Vermittelung der Ionen A, B, C und D tun.

Gegenüber dem Einwand, daß nicht in allen Fällen die betreffenden Radikale im Ionenzustand nachgewiesen worden sind, muß betont werden, daß wir keine untere Grenze für die elektrolytische Dissoziation kennen, und daß solche Dissoziationen in dem Maße nachgewiesen werden, in welchem sich unsere Meßmethoden verfeinern.

Da nun die Erfahrung zeigt, daß Wechselwirkungen zwischen Ionen, z. B. A und C, praktisch genommen keine Zeit in Anspruch nehmen, so muß der zeitliche Verlauf der gesamten Reaktion durch die Geschwindigkeit bedingt sein, womit diese Ionen gebildet werden, und somit durch die Dissoziationsgrade der betreffenden Stoffe AB und CD. Wenn es nun gelingt, durch Zusatz eines Stoffes S die Dissoziation von AB in ^{-}A und ^{+}B zu beeinflussen, so wirkt S notwendig als Katalysator, und zwar ist die katalytische Wirkung proportional mit der Dissoziationsbeeinflussung, welche der Stoff S hervorzurufen vermag.

Ausgehend von dieser Überlegung habe ich bereits 1898 den Schluß gezogen, daß den eigentlichen Katalysen, wie auch den Reaktionsbeschleunigungen durch Aufnahme von Wärme und Lichtstrahlen eine gemeinsame Ursache zugrunde liegt:

Die Vermehrung einer oder mehrerer derjenigen Molekülarten, durch welche die Reaktion vor sich geht, d. h. bei Anwendung der Dissoziationstheorie die Vermehrung der in die Reaktion eingehenden Ionen.

Fälle von außerordentlich starken Dissoziationsbeeinflussungen sind uns wohl bekannt und lassen sich nach dem Massenwirkungsgesetz berechnen. Die Konzentration der Ionen kann in verschiedener Weise eine Veränderung erleiden. In sehr hohem Grade tritt dies ein, entweder wenn Ionen Komplexe bilden oder wenn Stoffe, welche als sehr schwache Säuren und Basen fungieren können, mit starken Basen oder Säuren Salze bilden. In solchen Fällen ist die hier referierte Theorie des Verfassers experimentell schon ziemlich häufig bestätigt worden; es sei hier nur auf die Versuche von Acree, Johnson und Nirdlinger, sowie von Stieglitz, Barrett und Lapworth hingewiesen. Die erstgenannten Forscher zeigen, daß die Spaltung eines Säureamides durch Salzsäure unter Vermittelung des salzsauren Amides nach dem Schema verläuft:

$$CH_3CONH_2 + {}^{+}H + {}^{-}Cl + H_2O \rightleftarrows CH_3CONH_3^{+} + H_2O + {}^{-}Cl$$
$$\longrightarrow CH_3CO_2H + NH_4^{+} + {}^{-}Cl.$$

In analoger Weise wird eine Esterspaltung durch Salzsäure katalysiert:

$$CH_3COOC_2H_5 + {}^+H + {}^-Cl + H_2O \longrightarrow CH_3CO_2C_2H_5 . H^+ + {}^-Cl$$
$$\longrightarrow CH_3CO_2H + C_2H_5OH + {}^+H + {}^-Cl.$$

Es bleibt noch die wichtige Aufgabe übrig, die Bildung eines Esterchlorhydrats nicht bloß qualitativ nachzuweisen, sondern auch quantitativ zu messen.

Andererseits ist nach dem oben Gesagten zu erwarten, daß auch bei der Esterbildung wenigstens die eine der beteiligten Ionenarten CH_3CO^+ und $C_2H_5O^-$ bzw. CH_3COO^- und $C_2H_5^+$ durch den Katalysator HCl vermehrt wird. In dieser Hinsicht ist die Arbeit von H. Goldschmidt und O. Udby (Z. f. physik. Chem. **60**) sehr bemerkenswert; diese Forscher gelangten nämlich zum Resultat, daß die Esterbildung durch das komplexe Ion $C_2H_6O . H^+$ vermittelt wird, ein Ergebnis welches sich von der Forderung unserer Theorie offenbar nur unwesentlich unterscheidet (vgl. ferner H. Goldschmidts Studien über Alkylierungsgeschwindigkeiten, Z. f. Elektroch. **14**). Weitere Anwendungen des hier mitgeteilten Prinzips findet man unter anderen bei W. Müller (Z. f. physik. Chem. **41**) und besonders Kremann (Monatsh. f. Chem. 1905).

Die Konzentration der reagierenden Ionen kann sich noch in anderer Weise als durch die oben angegebenen Reaktionen verändern. Nicht selten dürfte ein organischer Katalysator als Lösungsmittel für die reagierenden Substanzen dienen; in ihm erhöht sich dann entweder der Dissoziationsgrad oder auch die Konzentration der sich umsetzenden Stoffe; ein solcher Fall liegt vor bei der Beschleunigung der Lipolyse durch Naphtalinstearosulfonsäure, welche gleichzeitig Wasser und Fett löst.

Läßt man eine Reaktion in verschiedenen Lösungsmitteln vor sich gehen, so wird die größte Geschwindigkeit in demjenigen Medium erreicht, welches die größte Fähigkeit zur Ionenbildung zeigt, also in Wasser und niedrigen Alkoholen (welche auch die größten Dielektrizitätskonstanten besitzen). In Kohlenwasserstoffen mit durchweg höchst unbedeutendem Ionisierungsvermögen (und kleinen Dielektrizitätskonstanten) ist dagegen die Reaktionsgeschwindigkeit verhältnismäßig klein.

Man kennt viele Fälle, in welchen die Stärke schwacher Säuren und Basen in hohem Grade dadurch geändert wird, daß das Anion bzw. Kation sich mit scheinbar indifferenten Stoffen assoziiert; der Dissoziationsgrad der Borsäure steigt bedeutend durch Komplexbildung mit Mannit. Derartige Komplexbildungen dürften oft für den zeitlichen Verlauf einer Reaktion von größter Bedeutung sein; leider sind unsere Kenntnisse in dieser Richtung noch sehr unvollständig, da einesteils die Komplexe oft in sehr kleinen Konzentrationen auftreten, andererseits unsere Meßmethoden noch verhältnismäßig unvollkommen

sind. Gerade diese Verbindungen zwischen dem Katalysator und dem reagierenden Stoff, dem „Substrat", bestimmen aber die Reaktionsgeschwindigkeit. In den speziellen Fällen, in welchen der Katalysator den Enzymen zugezählt wird, ist ja die Existenz und die Bedeutung der Assoziationsprodukte Enzym-Substrat bereits allgemein anerkannt.

Ein typischer Fall von negativer Katalyse, welcher sich nach unserer Theorie leicht berechnen läßt, ist folgender: Eine Rohrzuckerlösung werde unter Mitwirkung von 0,1 norm. Essigsäure mit einer gewissen Geschwindigkeit k hydrolysiert; setzen wir nun so viel Kaliumacetat zu, daß die Lösung auch an diesem Salze 0,1 normal wird, so wird, wie wir S. 24 berechnet haben, der Dissoziationsgrad der Essigsäure nach dem Massenwirkungsgesetz erniedrigt. Die Konzentration der von der Essigsäure gebildeten Wasserstoffionen sinkt auf etwa $^1/_{60}$ ihres ursprünglichen Wertes, und im gleichen Verhältnis nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit k ab. Die Konzentration des Kaliumacetats hat sich unter dem Verlauf der Reaktion nicht geändert, das Salz spielt hier die Rolle eines negativen Katalysators.

Auf die Abhängigkeit katalytischer Reaktionen von der Temperatur kommen wir im Kap. VIII zurück.

Literatur: Eingehendere Angaben über Reaktionskinetik und Katalyse findet man sowohl in den im Vorwort erwähnten Werken von Ostwald, van 't Hoff und Nernst, als auch in dem für Biologen besonders geeigneten „Lehrbuch der allgemeinen, physikalischen und theoretischen Chemie" von F. W. Küster (Heidelberg 1906).

Kap. VII. Die pflanzlichen Enzyme.

Als Enzyme oder ungeformte Fermente bezeichnet man gegenwärtig dem Tier- oder Pflanzenreich angehörige Stoffe von unbekannter Zusammensetzung und Konstitution, welche im Organismus chemische Reaktionen beschleunigen. Sie fallen also unter den umfassenderen Begriff der Katalysatoren; indessen soll damit nicht behauptet werden, daß die Enzyme ausschließlich die Geschwindigkeit biochemischer Vorgänge ändern, ohne gelegentlich die Gleichgewichtsverhältnisse beeinflussen zu können. Nicht zu den Enzymen gehören aber nach obiger Definition, an welcher wir festhalten wollen, solche Stoffe, welche gerade durch die Reaktion, an welcher sie beteiligt sind, nach stöchiometrischen Verhältnissen verbraucht werden. Wie überhaupt bei vielen katalytischen Reaktionen dürfte bei der Mehrzahl der Enzymreaktionen die Menge des katalysierenden Stoffes klein sein im Verhältnis zu der Menge der umgesetzten Substanz. Als besonderes Kennzeichen der Enzyme sieht man meist den Umstand an, daß sie unwirksam werden,

wenn man ihre Lösung bzw. die Organsäfte, in denen sie vorkommen, während kürzerer oder längerer Zeit auf höhere Temperatur erhitzt, Daß der Grad dieser Wärmeempfindlichkeit im hohen Maße von der Anwesenheit zufälliger Verunreinigungen abhängig sein muß, ist bisher auffallend selten bedacht worden; als ein bindendes Kriterium kann jedenfalls die Resistenz gegen gewisse Temperaturgrade nicht angesehen werden, wie denn überhaupt scharfe Grenzen zwischen synthetisch dargestellten Katalysatoren und enzymatisch wirksamen Tier- und Pflanzenprodukten nicht bestehen. Gelingt es nämlich, einen reaktionsbeschleunigenden Bestandteil des pflanzlichen Organismus rein darzustellen, chemisch aufzuklären oder mit einem bekannten Stoff zu identifizieren, so liegt eigentlich keine Veranlassung mehr vor, diese Substanz als „Enzym“ zu bezeichnen; ob man für solche Stoffe den Namen Enzym noch beibehalten will oder ob man es vorzieht, auf den wissenschaftlich fester stehenden Begriff Katalysator zurückzugehen, ist lediglich Sache einer willkürlichen Übereinkunft.

Darstellung. Aus Pflanzen gewinnt man die Enzyme entweder durch Extraktion mit einem passenden Lösungsmittel, wie Wasser oder Glycerin, oder man muß, falls es sich um sogenannte Endoenzyme handelt, die Zellen des Organes zertrümmern und ihren Inhalt auspressen. Aus den so gewonnenen Lösungen bzw. Preßsäften fällt man dann das Enzym, sei es durch unschädliche neutrale Salze, besonders Ammoniumsulfat, sei es durch Alkohol oder Aceton. Diese Fällungen bestehen indessen zum allergrößten Teil aus unwirksamen Verunreinigungen, Eiweißstoffen usw., und nur ein sehr kleiner Teil ist enzymatisch wirksam. Behandelt man einen solchen Niederschlag mit Wasser, so geht das Enzym zum größten Teil wieder in Lösung und kann durch erneute Fällung und bzw. durch mehrfache Wiederholung dieser Behandlung bis zu einem gewissen Grad von Beimengungen befreit werden; da aber viele gelöste Enzyme, besonders wenn sie sich in reinem Wasser befinden, bald ihre Wirkungskraft verlieren, so kann dieser Reinigungsprozeß nicht lange mit Erfolg fortgesetzt werden.

Die chemische Zusammensetzung fast aller typischen Katalysatoren des Pflanzenkörpers ist deswegen noch vollständig unbekannt. Für die vielfach vertretene Auffassung, die Enzyme seien besonders kompliziert gebaute Eiweißstoffe, bieten nach Ansicht des Verfassers die vorliegenden Tatsachen keine Veranlassung. Die Schwächung der Enzyme beim Erwärmen ihrer Lösungen dürfte zuweilen auf innere Anhydridbildung, zum größten Teil aber auf Reaktionen mit den Verunreinigungen zurückzuführen sein; sehr reaktionsfähige Atomgruppen werden also die Enzyme enthalten müssen. Im übrigen ist es nicht unwahrscheinlich, daß viele Enzyme mit denjenigen Stoffen chemisch verwandt sind, welche sie angreifen; sie dürften also kaum einer einzigen Körperklasse angehören.

Reaktionen auf Enzyme im allgemeinen kennen wir tatsächlich nicht; Farbenreaktionen, welche für Enzyme charakteristisch angesehen wurden,

wie die von Wiesner (durch Erhitzen mit alkoholischer, salzsaurer Orcinlösung) oder von Guignard, kommen vielen nicht enzymatisch wirksamen Stoffen zu und sind wohl auch bei den Versuchen dieser Forscher durch die Anwesenheit solcher Stoffe veranlaßt worden.

Eine Einteilung bzw. Gruppierung der nunmehr zahlreichen, mehr oder weniger sicher charakterisierten Enzyme läßt sich also gegenwärtig nur auf die Arten derjenigen Umsetzungen gründen, welche katalysiert werden.

Die Namengebung geschieht einem nunmehr allgemein angenommenen Vorschlag von E. O. v. Lippmann zufolge nach demjenigen Stoff, welcher gespalten oder verändert wird, dem sogenannten Substrat; demgemäß heißt das Maltose spaltende Enzym Maltase, das Enzym, welches Milchsäure, *acidum lacticum*, in Alkohol und Kohlensäure zerlegt, Lactacidase usw.

Systematik der Pflanzenenzyme.

Als erste und größte Gruppe nennen wir die hydrolysierenden Enzyme. Hierher gehören die Esterasen und Lipasen, die Kohlehydrate spaltenden und die Eiweiß, Albumosen, Peptone und Peptide zerlegenden (sogenannten proteolytischen) Enzyme, überhaupt alle Enzyme, welche eine Hydrolyse, Spaltung unter Wasseraufnahme, bewirken.

Die koagulierenden Enzyme stehen vielleicht mit den hydrolysierenden Enzymen in einigem Zusammenhang.

Schon viel weniger begrenzbar ist die biologisch wie chemisch hoch interessante Gruppe der Gärungsenzyme, da ja der Begriff der Gärung selbst ein biologischer, kein chemischer ist.

Als Oxydasen bezeichnet man die Vermittler der Oxydationen in den Organismen. Ganz unsicher ist die Existenz pflanzlicher Reduktasen.

Unter Katalasen versteht man schließlich die weitverbreiteten Stoffe, welche pflanzlichen Extrakten die Tätigkeit verleihen, Hydroperoxyd in Wasser und Sauerstoff zu spalten.

Besonders erwähnt werden können im folgenden natürlich nur solche Stoffe, deren Individualität wenigstens einigermaßen sichergestellt ist.

A. Hydrolysierende Enzyme.

Lipasen und Esterasen. (Green, Proc. Roy. Soc. 48; Hoyer; Connstein, Erg. d. Physiol. 3.) Zuerst gewonnen aus keimenden Samen von *Ricinus communis*; später in vielen anderen Samen gefunden (*Chelidonium*, Raps, Mohn, Hanf, Flachs, Mais usw.), im ruhenden weniger als im keimenden Zustand. Finden sich nicht nur im Embryo, sondern auch im Endosperm, so in Ricinussamen und in Kokosfrüchten. Auch

in Pilzen scheinen Lipasen allgemein vorzukommen, und zwar sowohl in Hutpilzen als in den niedrigeren Arten, besonders *Penicillium glaucum* und *Aspergillus niger*. Die Lipase der Hefe erzeugt vielleicht zum Teil das bei der alkoholischen Gärung auftretende Glycerin (Teil I, S. 7) aus dem Hefefett (Delbrück; vgl. aber auch Teil III, Kap. V).

Nach A. E. Taylor (Univ. California Publ. 1907) sind einige Monate alte Ricinussamen das beste Material zur Herstellung eines Lipasepräparates. Nach Entfernung der Schalen werden die Bohnen zerrieben und zuerst mit Alkohol-Äther, dann etwa acht Tage mit Äther entfettet. Man erhält dann ein Pulver, welches mit Wasser eine haltbare und lipolytisch sehr wirksame Emulsion liefert.

Das so erhaltene Enzym ist in Wasser sehr wenig löslich, auch ein wirksamer Preßsaft hat sich nicht gewinnen lassen; Nicloux betrachtet deswegen die Lipasen als einen Bestandteil des Cytoplasmas. Sie sind nur in saurer Lösung wirksam und werden auch innerhalb der Samen erst durch eine organische Säure (vermutlich Milchsäure) aktiviert. Mangansalze beschleunigen die Lipolyse, ebenso Gallensäuren (vgl. S. 78).

Nicht nur Fette können die Lipasen spalten, sondern auch Glycerinester niedrigerer Säuren und Lecithin.

Pflanzliche Lipasen zeichnen sich gegenüber tierischen durch ihre Haltbarkeit aus. Aus diesem Grunde sind alle enzymatischen Fett- bzw. Estersynthesen mit pflanzlichem Enzymmaterial ausgeführt worden.

Neben den eigentlichen Lipasen kommen in fettreichen Samen auch Esterasen vor, welche nur die Ester niederer Fettsäuren zu spalten vermögen.

Die Enzyme der höheren Kohlehydrate.

Diastasen. Die von Irvine und Kirchhoff entdeckte enzymatische Spaltung der Stärke wurde bereits 1883 von Payen und Persoz einer „Diastase" zugeschrieben. Die späteren eingehenden Studien von Brown und Morris (J. Chem. Soc. 57 [1890]) und von Green (Phil. Trans. 188 [1897]) haben zu der Auffassung geführt, daß in der Diastase wenigstens zwei Enzyme (oder Enzymgruppen) zu unterscheiden sind, welche Translokations- und Sekretionsdiastase genannt wurden. Indessen dürfte es sich empfehlen, auch bei dieser Enzymgruppe sowohl der Einteilung und der Namengebung nicht ihr biologisches Verhalten, sondern die chemischen Reaktionen, welche sie vermitteln, zugrunde zu legen und sie demgemäß als Amylase und Amylopectinase zu bezeichnen. Der Name Diastase wird dann zweckmäßig beibehalten für das natürliche Gemisch dieser beiden speziellen Enzyme, welches auf gewöhnliche Stärke einwirkt; diese besteht ja, wie Maquenne nachgewiesen hat (vgl. Teil I, S. 60), aus 80 bis 85 Proz. Amylose und 15 bis 20 Proz. Amylopectin. Bezüglich

der Trennung dieser beiden Bestandteile siehe Gatin-Gruzewska und Maquenne, C. r. **146** (1908).

Amylase, Translokationsdiastase. Dieses Enzym ist dadurch chemisch charakterisiert, daß es gelöste reine Amylose und somit „lösliche Stärke" sehr leicht, Amylopectin (Stärkekleister) aber nur sehr langsam angreift. Es ist also größtenteils die Amylase, welche die bei der Assimilation in Chloroplasten direkt gebildete Stärke spaltet, und wohl auch die transitorisch auftretende Stärke, über deren chemische Natur jedoch nichts Sicheres bekannt ist. Entsprechend dieser ihrer Aufgabe, den Stoffwechsel der Polysaccharide allgemein zu regeln, sind diese Enzyme in allen Pflanzenteilen sehr verbreitet und finden sich reichlich in Schößlingen und Blättern, besonders bei Leguminosen und Gräsern (Brown und Morris, J. Chem. Soc. 1895). Indessen gelingt es nicht immer, das Enzym im Extrakt grüner Organe nachzuweisen, was zum Teil einer Adsorption durch Gerbstoffe zugeschrieben wird; in solchen Fällen zeigt sich indessen die amylolytische Wirkung deutlich in der Reibmasse. Amylasen sind ferner in Kartoffeln und Zuckerrüben nachgewiesen, sowie in keimenden, stärkehaltigen Pollenkörnern (Green), im Milchsaft von *Ficus elastica*, *Carica papaya* und *Papaver somniferum* (Hansen), in vielen höheren und niedrigen Pilzen *(Boletus scaber, Polyporus sulfureus, Aspergillus niger)* und besonders in mehreren Hefearten; in *Fuligo*-Plasmodien und schließlich in Bakterien. Der Diastasegehalt der Pilze dürfte mit dem in denselben vorkommenden Glycogen in Zusammenhang stehen. Auch in ruhenden Samen hat man Translokationsdiastasen gefunden und angenommen, daß sie bei der Ernährung des Embryos während des Reifens eine Rolle spielen. Dieses diastatische Enzym unterscheidet sich von dem folgenden auch durch seine Fähigkeit, Stärkekörner ohne Korrosion aufzulösen. Das Temperaturoptimum wird zu 45 bis 50° angegeben; bei niederen Temperaturen soll diese Diastase wirksamer sein als die folgende.

Amylopectinase, Sekretionsdiastase, löst bzw. verflüssigt energisch Kleister, Amylopectin; sie führt also das Hydrogel Amylopectin in ein Hydrosol über. Besonders tritt sie in Samen während der Keimung auf, nicht aber während des Ruhestandes. Durch eingehendes Studium der Keimungsenzyme in den Grassamen fanden Brown und Morris, daß die Sekretionsdiastasen, deren Aufgabe es ist, die Reservestärke des Endosperms in Lösung zu bringen, ausschließlich vom Scutellumepithel abgesondert wird; die Aleuronschicht soll Amylase, in erster Linie aber Cytase bilden (s. unten). Charakteristisch ist die korrodierende Wirkung auf Stärkekörner; dieselbe zeigt sich auch, wenn man herauspräparierte Grasembryonen sich auf „künstlichen Endospermen" — hergestellt aus in Gelatine eingebetteten Stärkekörnern — entwickeln läßt. Dabei wird die Stärke verschiedener Arten von Grassamen angegriffen, nicht aber Kartoffel- und Bohnenstärke. Auch die diastatischen Enzyme, welche Butkewitsch (Biochem.

Z. 10) in den Rinden verschiedener Leguminosen, *Sophora japonica*, *Robinia pseudacacia*, *Caragana arborescens* und *Populus nigra*, nachgewiesen hat, verzuckern Stärkekleister und enthalten somit Amylopectinasen.

Optimum bei 50 bis 55°; noch bei 70° ist das Enzym wirksam.

Die Darstellung der Amylopectinase geschieht am besten durch Extraktion von Malz mit 20proz. Alkohol (Lintner); das Enzym ist verhältnismäßig leicht in Alkohol löslich; durch absoluten Alkohol wird der Extrakt gefällt; durch wiederholtes Lösen und Fällen wird das Präparat gereinigt.

Kojihefe enthält einen Schimmelpilz, *Aspergillus Oryzae*, dessen verzuckerndes Enzym, die sogenannte Takadiastase, weit energischer auf die Stärke einwirkt als Malzdiastase. Ob die Takadiastase eines der beiden oben erwähnten Enzyme vielleicht vorzugsweise Amylopectinase enthält, ist noch unentschieden.

Die Bildung verzuckernder Enzyme ist auf besondere Gewebe lokalisiert, bei Gräsern, wie erwähnt, besonders auf das Epithel des Scutellums (vgl. hierzu Brown und Morris, J. Chem. Soc. **57**).

Zur Messung der diastatischen Wirksamkeit von Pflanzenteilen, Extrakten und dergleichen bestimmt man am besten die reduzierende Kraft des gebildeten Zuckers entweder nach der von Brown und Morris (l. c.), oder nach der von Butkewitsch (l. c.) angegebenen Methode. Zu quantitativen Messungen mit Amylase wird man, nachdem nun die Bestandteile der gewöhnlichen Stärke festgestellt sind, reine Amylose anzuwenden haben, anderenfalls sind eindeutige Resultate nicht zu erwarten. Jedenfalls ist die Mettsche Methode (Auflösung von Stärkekleister in Kapillarröhren, vgl. S. 83) zum Studium der Amylase nicht geeignet.

Cytase, Cellulasen. Im ersten Teil dieses Buches haben wir bei den grünen Pflanzen drei Hauptbestandteile der Zellwände unterschieden: Die schwer hydrolysierbaren Cellulosen, die erheblich leichter hydrolysierbaren Hemicellulosen und die Pectine. Der Unklarheit, welche lange Zeit in diesem Gebiete geherrscht hat, ist es zuzuschreiben, daß noch heute unsere Kenntnis der zellwandlösenden Enzyme sehr unentwickelt ist.

Auch eigentliche Cellulose dürfte gelegentlich fermentativ gespalten werden; vgl. nächste Seite und Teil III, Kap. II.

Am besten bekannt ist, besonders durch die Untersuchungen von H. T. Brown, die Cytase, deren Substrat die Hemicellulosen und deren Reaktionsprodukte Mannose, Galactose und zuweilen Pentosen sind (Teil I, S. 66 ff.). Auf das durch diese Wirkungen charakterisierte Enzym wird man den Namen Cytase zu beschränken haben.

Hauptsächlich ist die Cytase in jungen Keimlingen nachgewiesen worden, in welchen sie die verdickten Wände der Endospermzellen abbaut und so dem Stoffwechsel zugänglich macht (*Tamus communis*). Speziell untersucht sind in dieser Hinsicht Gräser, unter anderen Gerste,

Roggen, Hafer, *Bromus mollis* und *B. asper*. Nach Brown soll dieses Enzym besonders in der Aleuronschicht entstehen.

Auch in Pilzen hat man Cytase gefunden, sie ist z. B. nach Buller (Ann. of Bot. **20**) neben acht bis neun anderen Enzymen in *Polyporus squamosus* enthalten.

Identisch mit der Cytase der Grassamen ist vielleicht das wandauflösende Enzym einer Gruppe von Samen mit hornartigem Endosperm, Liliaceen- und Palmensamen usw. Bereits Sachs nahm an, daß eine Cytase auf die Wandverdickungen in keimenden Dattelsamen lösend einwirke, und zwar sollte das Enzym hier in der Epithelschicht des von der Cotyledonspitze gebildeten Aufsaugeorgans erzeugt werden. Eine ausführliche Untersuchung über die Cytasen in Palmensamen *(Livistona humilis)* verdankt man J. R. Green (1887).

Zu den Cytasen muß ferner das Enzym gerechnet werden, welches Carobin im Johannisbrot auflöst (Carobinase nach Effront), sowie die Enzyme in Luzernen, *Trigonella* und anderen Gewächsen, welche Bourquelot und Hérissey als Seminasen bezeichnet haben. Dahingestellt mag bleiben, ob alle diese Cytasen spezifisch verschieden sind.

Schellenberg (Flora **98**) hat die Cytasen mehrerer Pilze untersucht und unterscheidet vier Arten. *Mucor racemosus* soll nur die Hemicellulose der keimenden Samen von *Molinia coerulea* lösen, *M. neglectus* u. a. besonders die Hemicellulose in den Samen der Lupine; *Trichoterium roseum* löst die Hemicellulose der Dattelkerne, *Penicillium glaucum* die der Balsaminensamen.

Pectinasen. Eine andere Gruppe von Enzymen, welche zum Teil den Cytasen zugezählt wurden, besitzen besonders die Fähigkeit, Pectinstoffe anzugreifen und dadurch die Mittellamellen der Zellengewebe aufzulösen. Sie werden in den Hyphen zahlreicher Pilze abgesondert, wie dies besonders für *Peziza sclerotiorum* und *Botrytis* festgestellt worden ist; sie treten durch die Hyphenspitzen aus, wodurch das Eindringen vieler parasitischer Pilze in die Gewebe der Wirtspflanze erleichtert wird. Vielleicht werden diese Pectinasen in solchen Pilzmycelien und Haustorien, welche die Zellwandungen der Wirtspflanze zu durchbohren vermögen, von wirklichen „Cellulasen" begleitet. Eine Pectinase ist nach unserer Terminologie auch das Enzym, welches nach Elfving von den Pollenschläuchen ausgeschieden wird und die Mittellamellen in den Geweben des Griffels und des Fruchtknotens auflöst, so daß ein Weg zu den Samenanlagen gebahnt wird.

Den Namen Pectinase legte Bourquelot zuerst einem im Malz enthaltenen Stoff bei, welcher, wie die oben genannten Enzyme, Pectate in Zuckerarten zerlegt (Teil I, S. 64). Seine Wirkung wird bereits durch die geringsten Spuren von Säuren beeinträchtigt.

Inulase. Bei der Keimung inulinhaltiger Speicherungsorgane tritt in diesen ein Enzym auf, welches sich unter der Ruheperiode nicht nachweisen läßt und somit erst später aktiviert wird. Dasselbe

zerlegt nicht nur Inulin in Fructose, sondern greift auch die nahestehenden Reservekohlehydrate vieler Monocotylen an (Teil I, S. 62). Green fand Inulasen speziell in Zwiebeln von *Leucojum* und *Scilla* (Ann. of Bot. 1888); auch in Schimmelpilzen, wie *Aspergillus*, kommen Inulasen vor. Charakterisiert ist diese Enzymgruppe ferner durch ihre Unfähigkeit, auf Stärke einzuwirken.

An die Enzyme der höheren Kohlehydrate reihen sich der chemischen Systematik nach die Enzyme, welche Polyosen, besonders Triosen zerlegen. Es sind dies aber zum großen Teil dieselben, welche Biosen spalten, und sie werden daher passend im Zusammenhang mit diesen behandelt.

Biosen und Glucoside spaltende Enzyme.

Maltase hydrolysiert Maltose in 2 Mol. Traubenzucker. Wie aus den Arbeiten von E. Fischer und E. F. Armstrong hervorgeht, vermag dieses Enzym allgemein α-Glucoside zu spalten; wirkungslos scheint es gegenüber β-Glucosiden und gegenüber Fructosiden, speziell Rohrzucker. Die natürlichen eigentlichen Glucoside (zu welchen man Polysaccharide gewöhnlich nicht rechnet) gehören, soweit bekannt, alle der β-Reihe an und werden somit von Maltase nicht angegriffen. Das Amygdalin, welches eine Vereinigung von Mandelsäurenitril mit einem Maltose- oder maltoseähnlichen Komplex darstellt, wird durch Maltasepräparate in Glucose und Mandelsäurenitrilglucosid gespalten, ein Ergebnis, welches in Rücksicht auf Caldwells und Courtaulds Arbeit noch der Aufklärung bedarf.

Andererseits wirkt Maltase synthetisierend auf Glucose, wobei Isomaltose entstehen soll, ein Zucker, welcher noch nicht genügend charakterisiert ist (Croft Hill, J. Chem. Soc. 73; Emmerling, Chem. Ber. 34). Auch ist es Emmerling gelungen, mittels Maltase Amygdalin aus Mandelsäurenitrilglucosid und Glucose aufzubauen.

Unter den höheren Pflanzen ist nach Beijerinck besonders Reis reich an Maltase, welches hier das charakteristische, wenn auch nicht das einzige Enzym ist. Gonnermann gibt ein Vorkommen in wachsenden Rüben an. Eine wichtige Rolle spielt Maltase in vielen Hefearten (Fischer und Lindner, Chem. Ber. 28). Während man früher der Meinung war, daß Malzzucker direkt vergoren wird, weiß man nunmehr, daß der Gärung die durch Maltase vermittelte Hydrolyse in Glucose vorangehen muß. Das Enzym ist ferner nachgewiesen in Hutpilzen, wie *Volvaria speciosa* und in zahlreichen Schimmelpilzen, wie *Aspergillus Oryzae* und *niger*, *Penicillium*, *Mucor alternans* und *Rouxii*, *Eurotiopsis (Allescheria) Gayoni*.

Wird dargestellt aus trockener Hefe durch Ausziehen mit Wasser bei 35° (Fischer, Chem. Ber. 28, 1433). Optimum bei etwa 40°.

Melibiase, welche das Spaltprodukt der Raffinose, die Melibiose, in d-Galactose und Glucose zerlegt, ist vielleicht eine Maltase. Fischer und Niebel haben sie (1896) in untergäriger Hefe gefunden.

Emulsin spaltet die β-Glucoside (vgl. S. 82 u. 86), und zwar sowohl die künstlich hergestellten Produkte als besonders die natürlichen Pflanzenstoffe, welche dieser Reihe angehören, wie z. B. Äsculin, Coniferin, Salicin, Populin, Helicin, Phloridzin und Arbutin (vgl. hierzu Pottevin, Ann. Inst. Pasteur **17**), ferner Gentiobiose, Isomaltose und Cellobiose, welche also der β-Reihe angehören dürften. Auf diese Fähigkeit, β-Glucoside zu spalten, scheint aber das reine Emulsin beschränkt zu sein. Nach der Ansicht von H. E. und E. F. Armstrong (Proc. Roy. Soc. **80**) wenigstens geschieht die durch die meisten Emulsinpräparate bewirkte Spaltung von Lactose durch ein besonderes Enzym, eine Glucolactase, während eine spezielle Amygdalase an der Hydrolyse des Amygdalins beteiligt ist. Die Spaltung der Gentiobiose ist wohl noch nicht aufgeklärt. Nicht angegriffen werden die Glucoside der Senföle, wie Sinigrin und Sinalbin, und die Rhamnoside. Aufmerksamkeit verdient die Angabe von E. F. Armstrong (Proc. Roy. Soc. **76**), daß Glucose durch Emulsin zu Maltose synthetisiert wird. Das Vorkommen dieses Enzyms ist besonders von Bourquelot und Hérissey und von Guignard erforscht worden. Das Enzym findet sich sowohl in süßen als bitteren Mandeln; ferner in jungen Trieben von *Prunus laurocerasus*, wo es streng auf gewisse eiweißreiche Zellen lokalisiert ist, entweder in der Endodermis *(Prunus laurocerasus)* oder im Pericykel (Radicula der Mandeln) oder in beiden (in Mandelcotyledonen); in Orchideenwurzeln, in den Milchgefäßen von brasilianischen *Manihot*-Arten, sowie in Pilzen, wie *Aspergillus niger*, *Penicillium* und besonders *Polyporus*-Arten, welche auf moderndem Holz leben und eben durch ihren Emulsingehalt die Glucoside des Substrates verwerten können; in mehreren Flechten: *Usnea*, *Physcia ciliaris*, *Parmelia caperata*, zwei *Ramalina*-Arten. Die oben mitgeteilten Angaben über die Lokalisation des Enzyms stammen von Guignard und begründen sich auf chemische Untersuchungsmethoden. Andere Ergebnisse stützen sich nur auf Farbenreaktionen mit Orcin und Millons Reagens; es ist jedoch unbewiesen und sogar unwahrscheinlich, daß dieser Effekt von dem Enzymmolekül selbst herrührt.

Zur Darstellung eignen sich am besten abgepreßte Mandeln; man extrahiert sie mit Chloroformwasser bei 10 bis 20° und fällt den Extrakt mit dem gleichen Volumen Alkohol. Der Niederschlag wird mit Alkohol gewaschen und dann abgesogen. Hieraus stellt man durch zweitägiges Digerieren eine wässerige Lösung her, welche nach dem Filtrieren klar ist. Optimum bei 45 bis 50°.

Invertase (Invertin, Sucrase) verdankt seinen Namen der Fähigkeit, Rohrzucker in Invertzucker = Glucose + Fructose umzuwandeln. Gespalten werden ferner alle synthetischen α-Methylfructoside (nicht die β-Reihe), wogegen die α-Glucoside und α-Galactoside dem

Angriff widerstehen. Die Spaltbarkeit durch Invertase hängt also in irgend einer Weise mit dem Fructoserest zusammen. Sie führt zu einem Gleichgewicht zwischen dem Rohrzucker und seinen Spaltprodukten, und mehrere Versuche sprechen dafür, daß die Invertase auch synthetisch wirken kann. Sehr verbreitet in niedrigen wie in höheren Pflanzen dürfte sie stets wenigstens zeitweise da auftreten, wo Rohrzucker zu finden ist, sowie in anderen Organen, welche Rohrzucker verwerten können. Nachgewiesen in Hefe, in *Fusarium*, in *Streptococcus (Leuconostoc) mesenterioides* und im Rübensaft, wo dieser Spaltpilz lebt; in *Aspergillus Oryzae*, *Monilia candida*, ferner besonders in grünen Blättern und jungen Baumtrieben, wo Kastle und Clark in 19 untersuchten Arten Invertase gefunden haben (Amer. Chem. Journ. **30**), in Maulbeeren, reifen Bananen, im ruhenden und noch reichlicher im keimenden Pollen zahlreicher Arten; in Weizen- und Gerstenembryonen, aber nicht im Nährgewebe; in den Kronenblättern von *Robinia viscosa* und *pseudacacia*, *Papaver rhoeas*, *Rosa*-Arten und in *Bougainvillea*-Bracteen. Begleitet den Invertzucker in den süßen Pflanzensäften der Nectarien (Bonnier) usw. Selten in Bakterien.

Aus frischen Hefezellen und anderen Pilzen läßt sich das Enzym oft nur schwierig gewinnen. Im allgemeinen wird die Extraktion erleichtert durch vorhergehende Behandlung mit Alkohol, Toluol u. a., oder durch Zertrümmerung der Zellen. Absolut notwendig ist diese Behandlung z. B. bei *Monilia* (E. Fischer und Lindner, Chem. Ber. **28**, 3034). Die Optimalwirkung tritt in Rohrzuckerlösung bei etwa 50^0 und in Gegenwart von sehr geringen Mengen schwacher Säuren ein.

Die Gentianose, welche aus zwei Molekülen d-Glucose und einem Molekül Fructose besteht, soll durch Invertase hydrolysiert werden, und zwar in Gentiobiose und Fructose. Auch aus einem anderen Trisaccharid, der Melicitose, soll durch dieses Enzym d-Fructose abgetrennt werden. Da ferner die Raffinose neben d-Galactose einen Rohrzuckerkomplex enthält, ist die Invertase auch imstande, aus diesem Komplex die Glucose abzuspalten, allerdings erheblich langsamer als aus der freien Saccharose.

Die hier erwähnten, drei Hexosen enthaltenden Zuckerarten können aber auch noch in anderer Weise als der angegebenen zerfallen, was man der Wirkung besonderer Enzyme zugeschrieben hat.

Raffinase wird ein Enzym genannt, welches die Spaltung von Raffinose in Melibiose und Fructose bewirkt. Ein Extrakt, welches diesen Effekt zeigt, erhält man sowohl aus *Aspergillus niger* wie aus untergäriger Hefe (Bourquelot, Journ. Pharm. et Chim., VI. Sér., 1896). Die Eigenart eines Melicitose spaltenden Enzymes aus Briançon-Manna, dem Bourquelot den Namen Melicitase beigelegt hat, ist noch recht zweifelhaft, ebenso die Existenz einer spezifischen Gentiobiase.

Trehalase spaltet Trehalose in zwei Moleküle Glucose. Kommt in Trehala-Manna und im Grünmalz vor, ferner in zahlreichen Hutpilzen *(Lactarius* u. a., *Polyporus sulfureus)*, in gewissen Schimmelpilzen

(Aspergillus niger, Penicillium glaucum), im Mutterkorn und in mehreren Hefearten. In Pilzen trifft man das Enzym am reichlichsten unmittelbar vor der Sporenbildung, seine Bedeutung erhellt aus der von Bourquelot gefundenen Tatsache, daß der Stoffwechsel der Kohlehydrate bei den Pilzen über die Trehalose geht. Die Individualität des Enzyms ist zwar nicht vollständig bewiesen, aber doch wahrscheinlich. Sehr geringe Säuremengen wirken günstig.

Lactase, welche Milchzucker und überhaupt β-Galactoside spaltet, dürfte in höheren Pflanzen keine Rolle spielen. Unter den niedrigen Pflanzen sind es hauptsächlich die Bakterien, welche Lactase enthalten, während viele Hefearten davon frei zu sein scheinen. Gewonnen wird das Enzym aus den Kefirmikroben und verschiedenen Milchzuckerhefen (Beijerinck, Fischer). Vermag auch Galactose mit Glucose zu verbinden, wobei Isolactose (?) entsteht.

Im Anschluß an das Emulsin seien folgende Enzyme erwähnt:

Rhamnase spaltet Xanthorhamnin in Rhamnetin und Rhamninose (Ch. und G. Tanret, Bull. Soc. Chim. 1899). Wurde bisher nur in Früchten von *Rhamnus infectoria* gefunden.

Gaultherase, Betulase, soll ausschließlich Salicylsäureester spalten, sie findet sich in Blättern und Beeren von *Gaultheria procumbens*, in *Betula lenta*, *Spiraea filipendula* und *salicifolia*, *Ulmaria* und *Monotropa*, endlich in mehreren *Polygala*-Arten. Die Glucoside der beiden letzteren Gattungen sind vermutlich identisch mit dem Gaultherin in *Betula lenta*.

Erythrozym spaltet das Rubierythrin der Krappwurzel. Die gleiche Wirkung, obwohl schwächer, erzielt man mit Emulsin. Auch andere derartige Enzyme hat man zu charakterisieren versucht, sie stehen indessen dem Emulsin so nahe, daß ihre Individualität zweifelhaft ist.

Indigotase kann man das Enzym nennen, welches Indican in Zucker und Indoxyl spalten soll. **Isatase** ist dasjenige Enzym, welches das mit Indican nahe verwandte Isatan in *Isatis tinctoria* hydrolysiert (Beijerinck, Malys Jahrb. 1900).

Myrosin spaltet Sinigrin (Kaliummyronat) in saures Kaliumsulfat und Allylsenföl; außerdem Sinalbin und vermutlich alle übrigen damit verwandten Senfölglucoside. Wie diese selbst ist das Enzym charakteristisch für Cruciferen und einige nahestehenden Familien (Capparidaceen, Resedaceen, Tropaeolaceen, Limnanthaceen, Caricaceen) und findet sich ferner in *Manihot*-Arten. Es ist lokalisiert in besonderen, eiweißreichen Zellen, welche in den Geweben zerstreut auftreten. Guignard hat derartige Zellen und Zellenschichten, z. B. das Pericykel bei *Cheiranthus*, mechanisch herauspräpariert und ihre Wirkungskraft dargetan. Wurzeln enthalten das Enzym hauptsächlich in der Rinde, jedoch auch im Holz, wenn dieses fleischig ist und reich an Parenchym. Im Stamm trifft man Myrosin in verschiedenen Teilen, zumal im Pericykel, aber auch in der sekundären Rinde und den sekundären Markstrahlen, bei Tropaeolaceen in der hypodermalen Rindenschicht. Am reichsten an Myrosin sind nicht selten Blätter, und man trifft das Enzym hier teils im ganzen Mesophyll, teils und hauptsächlich in der Nähe der

Rippen; bei den Blüten in Kelch- und Kronenblättern, besonders aber in Fruchtblättern und Integumenten (bei Capparidaceen und Cruciferen); in Samen entweder nur in den Samenschalen oder außerdem im Embryo. Bei den Caricaceen trifft man Myrosin fast ausschließlich im äußeren Integument, nicht in den Milchgefäßen. Im Gegensatz zum Emulsin kommt es auch in den *Manihot*-Arten nicht im Milchsaft vor. Myrosin verträgt noch höhere Temperaturen (80°) als die Mehrzahl der Enzyme.

Kohlehydrate koagulierende Enzyme.

Pectase koaguliert gelöste Pectinstoffe, z. B. in Fruchtsäften, in Gegenwart von Kalk zu gallertartigen Calciumsalzen der schwach sauren Pectinsäuren. Mit welcher chemischen Reaktion die Koagulation verbunden ist, weiß man noch nicht, und dieser Umstand erschwert es auch, Klarheit über die Pectase selbst zu gewinnen. Größere Säurekonzentrationen hemmen oder verhindern vollständig die Koagulation, welche deshalb oft bei sauren Fruchtsäften erst nach der Neutralisation mit Kalk eintritt. Die Geschwindigkeit der Reaktion wird durch ein gewisses Gleichgewicht zwischen dem Enzym, der Konzentration der Säure und derjenigen der Calciumsalze bedingt. Ohne die Mitwirkung des Enzyms vermag der Kalk Pectine nicht zu Calciumpectaten zu koagulieren; zwar können lösliche Calciumsalze allein Pectine koagulieren, aber hierbei soll ein anderes Produkt entstehen, nämlich ein in 0,2 proz. Salzsäure lösliches Pectinat. (Zum Unterschied von diesem liefert Calciumpectat mit 0,2 proz. Salzsäure unlösliche Pectinsäure.) Eingehendere Untersuchungen dieser noch recht unklaren Verhältnisse sind in hohem Grade erwünscht.

Pectasen sind äußerst verbreitet und scheinen in beinahe allen Pflanzen vorzukommen, besonders in jungen, rasch wachsenden Organen, Schößlingen, Blättern, Wurzeln und Früchten. Genannt seien *Spirogyra*, *Marchantia*, Grasblätter, Rüben, Möhren, Johannisbeeren, Äpfel, Himbeeren und Weintrauben. Reichlich und in augenblicklich wirksamem Zustande tritt das Enzym auf im Extrakt von Klee und Luzerne, sowie in den Blättern von Kartoffelpflanzen, *Agropyrum repens* und Raps.

Schließlich sei hier noch erwähnt, daß nach Gatin in *Borassus flabelliformis* ein isomerisierendes Enzym existieren soll, welches Mannose in Glucose umwandelt (C. r. Soc. biol. 18).

Phytase, ein Enzym, welches Phytin in Phosphorsäure und Inosit spaltet, konnten U. Suzuki, Yoshimura und Takaishi aus Reis- und Weizenkleie gewinnen (Bull. Coll. Agr. Tokyo 7). Eine weitere Erforschung dieses interessanten Stoffes hinsichtlich seines Wirkungsbereiches und seiner synthetischen Tätigkeit wäre sehr lohnend.

Tannase spaltet nach Fernbach (C. r. 131) Tannin zu Gallussäure auf. Findet sich in *Penicillium*.

Eiweiß spaltende (proteolytische) Enzyme.

Die Eiweiß spaltenden Enzyme des Tierkörpers hat man in erster Linie nach ihrer Lokalisation eingeteilt in die Pepsin-, Trypsin- und Erepsingruppe. Die erstgenannte findet sich im Magensaft und wirkt nur in saurer Lösung, die zweite kommt im Pankreassaft vor und hydrolysiert am besten in schwach alkalischer Lösung; beide Enzyme spalten native Eiweißkörper. Erepsin spaltet im Darm bei sehr schwach alkalischer oder neutraler Reaktion besonders Peptone und Peptide zu Aminosäuren; auch gegenüber Caseïn, Protaminen und Histonen ist es wirksam.

Eine entsprechende Einteilung nach der Lokalisation kann bei Pflanzen noch nicht durchgeführt werden, und man weiß andererseits noch allzuwenig über die chemische Seite der Spaltung, um hieraus bestimmte Anhaltspunkte zur Systematik der proteolytischen Pflanzenenzyme gewinnen zu können. Man hat deswegen keinen zureichenden Anlaß, von Pflanzenpepsinen und Pflanzentrypsinen zu sprechen; die einzige Einteilung, welche gegenwärtig getroffen werden kann, ist diejenige in Pflanzenproteïnasen und Pflanzenpeptasen.

Proteïnasen nennen wir solche Enzyme, welche die eigentlichen Eiweißkörper abbauen. Bereits jetzt weiß man, daß verschiedene Verkettungsarten im Eiweißmolekül vorkommen müssen, und kann deswegen erwarten, daß auch die Pflanzenproteïnasen sich mit der Zeit in Untergruppen einteilen lassen, welche bestimmten Bindungsarten gegenüber eine spezifische Wirkungskraft entfalten werden. Die Wirksamkeit der Pflanzenproteïnasen scheint sich auf den Abbau in Albumosen und Peptone zu beschränken. Selten dürften jedoch da, wo Eiweißkörper gespalten werden, ausschließlich Proteïnasen zugegen sein, vielmehr werden sie in der Regel von Peptasen begleitet, welche den Erepsinen des Tierkörpers entsprechen. Tatsächlich hat Vines neuerdings beide Enzyme im Samen von *Cannabis sativa* angetroffen (Ann. of Bot. **22** [1908]).

Außer in keimenden Samen sind Proteïnasen bis jetzt in gewissen saftigen Früchten und Blättern gefunden; so enthält der Saft der *Agave*-Blätter eine Proteïnase, ebenso der Saft der Früchte, Blätter und Zweige von *Ficus carica* („Cradina"). Auch im Fruchtfleisch von *Cucumis utilissimus* findet sich ein hierhergehörendes, in alkalischer Lösung wirksames Enzym; ein wohl damit verwandtes hat man in *Anagallis arvensis* nachgewiesen. Allgemein ist das Vorkommen in insektenfressenden Pflanzen. Eingehender untersucht sind **Bromelin** in saurem Ananassaft und **Papaïn** oder **Papayotin** im Frucht-, Blatt- und Stammsaft von *Carica papaya*. Diese beiden Enzyme stehen einander sehr nahe, wenn sie nicht vollständig identisch sind. Von den Eiweißkörpern, welche zusammen mit Bromelin im Ananassaft vorkommen, wird wenigstens einer von Labenzym koaguliert. Auch tierische Eiweißkörper werden von Bromelin gespalten. So wird Fibrin in einer etwa 0,005 norm. Salzsäurelösung in Albumosen und Antipeptone zerlegt (Chittenden).

Aus dem sehr wirksamen Gemisch proteolytischer Fermente in öligen Samen konnte Vines (l. c.) eine Fibrin verdauende Proteïnase isolieren. In ähnlicher Weise wirkt nun *Carica*-Papaïn, welches gleichfalls das Fibrin kräftig angreift und bekanntlich das Fleisch mürbe macht; die beiden Albumosen, welche nebst einem Albumin und einem Globulin in der *Carica*-Frucht gefunden wurden, sollen diesem Enzym ihre Entstehung verdanken. Außer Albumosen und Peptonen erhielt Emmerling durch Verdauung von Fibrin mit *Carica*-Saft und mit einem papaïnähnlichem Enzym aus *Bacillus fluorescens liquefaciens* auch verschiedene Aminosäuren, wie Leucin, Tyrosin u. a.; seine Resultate werden durch Kutscher und Lohmann an „Papayotin Merck" bestätigt und deuten auf das oben erwähnte gleichzeitige Vorkommen von Proteïnasen und Peptasen hin. Auf die Koagulationsfähigkeit des Papaïns kommen wir S. 67 zurück.

Wie die tierischen, so scheinen auch die pflanzlichen Proteïnasen ihre Optimalwirkung teils in schwach saurer, teils in neutraler oder schwach alkalischer Lösung zu erreichen. Die Angaben hierüber divergieren stark (vgl. Green, Vines, Emmerling, auch Aron und Klempin), was teils auf der qualitativen und quantitativen Verschiedenheit der angewandten Substrate beruhen dürfte, teils auf der ungleichen Zusammensetzung der Enzympräparate; die darin enthaltene Peptase wird wohl stets in neutraler oder schwach alkalischer Lösung am besten wirken, die Proteïnasen hingegen vielleicht vorzugsweise in saurer.

Es wurde bereits das Vorkommen der Proteïnasen in Samen erwähnt; sie befinden sich dann während des Ruhezustandes im Zymogenstadium und werden durch die bei der Keimung auftretenden freien Säuren aktiviert (Green, Phil. Trans. **178** [1887]). Hat man ruhende Samen mit Glycerin ausgezogen, so läßt sich dieser Extrakt ebenfalls aktivieren, und zwar durch Erwärmen mit wenig Salzsäure. Nachgewiesen sind Proteïnasen besonders in den Samen von Wicken, Hanf, Flachs, Gerste, Mais, Weizen, Mohn, Raps, *Ricinus* u. a. Sie entfalten daselbst ihre proteolytische Wirksamkeit in Gegenwart von Pflanzensäuren, und zwar nach mehrfachen Angaben nur gegenüber gelösten Eiweißkörpern.

Extracellular treten Proteïnasen in mehreren insektverdauenden Pflanzen auf. In diesen werden sie aus Zymogenen in bestimmten Drüsen oder sezernierenden Geweben erst nach Reizung mit stickstoffhaltigen Körpern freigemacht. Andere Reizmittel vermögen eine Bildung des Enzyms nicht hervorzurufen. Bei *Nepenthes* verbreitet sich das Enzym in dem antiseptischen Saft der Blattkannen, der übrigens beinahe eiweißfrei ist. Dieser saure Saft vermag Eiweißstoffe sowohl zu Albumosen als zu kristallisierenden Aminosäuren zu zerlegen, wie Vines in ausführlichen Arbeiten gezeigt hat (Ann. of Bot. 1897). Die Blattdrüsen von *Dionaea* und *Drosera* und der Blattrand von *Pinguicula* scheiden saure, schleimige Sekrete aus, welche sogar Binde-, Knorpel- und Leimgewebe angreifen. Über die Art der Spaltung ist nichts bekannt.

Extracellulare Proteïnasen scheinen auch in Bakterien erzeugt zu werden, nämlich von denjenigen Arten, welche Gelatine zu verflüssigen imstande sind.

Sehr reichlich kommen die Proteïnasen in Pilzen verschiedenster Art vor. Aus manchen lassen sie sich durch Wasser oder Glycerin extrahieren. So kann das proteolytische Enzym aus den Plasmodien von Myxomyceten *(Fuligo)* durch Glycerin ausgezogen werden und löst bei Gegenwart von 0,4proz. Salzsäure Fibrin; ebenso hat Bourquelot einen Auszug aus dem Mycel von *Aspergillus niger* und *Polyporus sulfureus* erhalten.

Eine andere Gruppe von Pilzproteïnasen sind typische Endoenzyme; wir erwähnen nur das Folgende:

Endotryptase, die wichtige Endoproteïnase der Hefe (Hahn und Geret), läßt sich nicht in üblicher Weise durch Lösungsmittel direkt aus den Zellen ausziehen, und kann außerhalb derselben nur durch die Buchnersche Methode im wirksamen Zustande erhalten werden. Der Hefepreßsaft ist imstande, Carbolgelatine, Fibrin, Eieralbumin, Caseïn usw. aufzulösen, und seine spaltende Wirkung geht bis zur Bildung der Aminosäuren, was auch hier der Gegenwart von Peptasen zugeschrieben werden muß (vgl. unten). Im Gegensatz zu Papaïn soll Endotryptase in saurer Lösung (0,2 Proz. HCl) am kräftigsten sein. Ihr Temperaturoptimum liegt bei 40 bis 45°.

Peptasen nennen wir diejenigen proteolytischen Enzyme, welche, wie die Erepsine, Albumosen, Peptone und Peptide zu Aminosäuren spalten.

Sie kommen in Pflanzen wohl selten allein vor, meistens als Begleiter der Proteïnasen, sowohl der löslichen, wie der Endoenzyme. Reichlich finden sie sich, wie Vines (Ann. of Bot. **20**), Abderhalden und Schittenhelm (H. **49**) und Euler (H. **51**) gezeigt haben, in Samen von Lupinen, Raps, Erbsen und Mais. Abderhalden und seine Mitarbeiter fanden sie ferner im Hefepreßsaft.

Diese Peptasen scheinen nach Abderhalden und Dammhahn (H. **57**) in ruhenden Samen im Zymogenstadium enthalten zu sein. Mit beginnender Keimung, und zwar vom ersten Tage an, sind nach Versuchen des Verfassers die Peptasen der Erbsen peptolytisch wirksam, so daß die Aktivierung bereits in den ersten Stunden der Keimung einzutreten scheint. Das Maximum der peptischen Wirkung trat am ersten bis zweiten Tage auf, dann scheint der Peptasegehalt wieder abzunehmen (vgl. Euler, Ark. f. Kemi 2 [1907]). Nach einigen Forschern, wie Weis (H. **31**) und Vines (Ann. of Bot. **17, 18**), tritt die schnellste Hydrolyse in schwach saurer, nach anderen, z. B. Windisch, in schwach alkalischer Lösung ein.

Desamidierende Enzyme.

Die Spaltung der Proteïne kann in der Pflanze sogar noch weiter gehen als bis zu den Aminosäuren bzw. Purinbasen, nämlich bis zur Bildung von freiem Ammoniak. Dies kann in verschiedenen Weisen

geschehen, die zum Teil noch der näheren Aufklärung bedürfen. Eine einfache Desamidierung tritt, wie H. Pringsheim (Biochem. Z. 12) gefunden hat, durch Vermittelung eines in Acetondauerhefe enthaltenen Enzyms ein. Eine ähnliche Wirkung entfalten Dauerpräparate aus *Aspergillus niger*. Die von F. Ehrlich entdeckte sogenannte „alkoholische Gärung der Aminosäuren" (vgl. Teil I, S. 4), somit die gleichzeitige Abspaltung von Ammoniak und Kohlensäure, soll nur in gärender Hefe auftreten und ist jedenfalls eine Reaktion, an welcher außer einer Desamidase auch andere Enzyme beteiligt sind.

Nucleïnsäuren spaltende Enzyme.

Nucleasen. Die Reaktion dieser Enzyme, welche sicher eine Gruppe für sich bilden, besteht in der Spaltung der Nucleïnsäuren in ihre Bestandteile, nämlich Purin- bzw. Pyrimidinbasen, Pentosen und Phosphorsäure. Ihre für den Tierkörper anerkannt wichtige Rolle spielen sie auch in vielen Pflanzenorganen, ganz besonders in keimenden Samen, wo sie sowohl am Aufbau wie am Abbau der Nucleoproteïde beteiligt sind. Siehe hierzu Zaleski (Bot. Ber. 25). Eine Nuclease ist als chromatolytisches Enzym nach A. Oes (Bot. Ztg. 1908, I) bei der Autolyse der Mitosen wirksam.

Auch in niedrigeren Organismen sind Nucleasen nachgewiesen. So fand Kikkoji (H. 51) ein solches Enzym in einem japanischen Hutpilz, *Cortinellus (Armillaria) edodes* P. Henn, ferner Iwanoff (H. 39) in *Aspergillus niger* und *Penicillium glaucum*. Eine besondere Erwähnung verdient die Hefenuclease, welche die für das Leben der Hefe wie für die Wirksamkeit des Hefepreßsaftes wichtigen Wandlungen der Phosphorsäure vermittelt.

Als **Autolyse** oder Autodigestion bezeichnet man in der Tierchemie die Gesamtheit der von Mikroorganismen unabhängigen Spaltungen, Oxydationen usw., welche durch intracellulare Enzyme in losgetrennten Organen, Organbreien oder dergleichen bewirkt werden, oder manchmal auch innerhalb des lebenden Organismus eintreten. In ungefähr derselben Bedeutung ist der Begriff in die Pflanzenphysiologie übergegangen. Von besonderen Enzymen der Autolyse kann man also nicht sprechen. Am meisten beteiligt sind bei diesen Vorgängen wohl die Proteïnasen, Peptasen und Nucleasen, aber auch Desamidasen, Zymasen und andere Gärungsenzyme dürften zu der großen Mannigfaltigkeit der autolytischen Prozesse beitragen.

Milchgerinnung.

Viele proteolytisch wirksame Pflanzensäfte und Sekrete besitzen zugleich die Fähigkeit, die Milch zu koagulieren oder sie zähflüssig zu machen. Eine ähnliche (aber nicht gleiche) Wirkung übt

bekanntlich das Chymosin oder Labferment des Kalbsmagens aus. Welcher Reaktion diese Koagulation in chemischer Hinsicht entspricht, ist bisher unbekannt. Die Gerinnung der Milch ist, wie wir seit den grundlegenden Untersuchungen von Hammarsten wissen, jedenfalls ein zweiphasiger Vorgang, welcher sich aus der Veränderung des Caseïns durch Lab und aus der Fällung des so veränderten Caseïns durch Calcium zusammensetzt. Über die hiervon deutlich verschiedene Einwirkung von pflanzlichen Enzymen auf Milch ist noch wenig Chemisches bekannt, ebenso über die Einwirkung auf andere Eiweißkörper als Caseïn. Auf C. Gerbers neue Arbeiten kann nur verwiesen werden.

Da in Peptongemischen höhere, unlösliche Eiweißmoleküle (Plasteïne) unter Einwirkung von Pepsin synthetisiert werden können, und somit eine direkte synthetische Koagulation durch dieses Enzym nachgewiesen worden ist, so hat Pawlow und seine Schule angenommen, daß Eiweißspaltung und Koagulation die entgegengesetzten Seiten einer reversiblen Reaktion darstellen, welche in beiden Richtungen durch das gleiche Enzym katalysiert wird. Indessen ist es sicher angebracht, diese Annahme einzuschränken oder wenigstens mit Nencki und Sieber dahin zu modifizieren, daß möglicherweise zwei verschiedene Atomgruppen desselben Enzymmoleküls wirksam sein können, die eine bei der Spaltung, die andere bei der Koagulation des Eiweißes. Eine derartige Hypothese läßt sich kaum widerlegen, dürfte aber andererseits auch nicht zu bemerkenswerten Konsequenzen führen. Wie man auch den unzweifelhaft bestehenden Zusammenhang zwischen proteolytischen und koagulierenden Wirkungen deuten mag, so ist es vorläufig am zweckmäßigsten, die beiden Erscheinungen getrennt zu beschreiben.

Labenzyme finden sich neben den eiweißspaltenden Enzymen im Ananassaft, im Fruchtsaft des Melonenbaumes *(Carica papaya)*, im Sekret von *Drosera* und *Pinguicula*, deren Blätter zur Milchgerinnung benutzt werden, sowie bei einer einzigen *Galium*-Art, *Galium verum*. Die milchkoagulierende Wirkung der Feige, *Ficus carica*, war bereits den alten Griechen bekannt. Von weiteren Vorkommnissen seien erwähnt die Leptomstrenge im Stamm von *Clematis vitalba*, Artischocken, die kürbisähnliche Frucht von *Acanthosicyos horrida* und besonders zahlreiche Samen, von *Datura*, *Pisum*, *Lupinus hirsutus*, *Ricinus communis* (Green, Proc. Roy. Soc. 48). Die ruhenden Samen von letzterer Art enthalten ein Zymogen, welches erst bei der Keimung das aktive Enzym bildet. Dieses ist sowohl in saurer wie in neutraler und alkalischer Lösung wirksam. In anderen Fällen, wie z. B. in *Withania coagulans*, einer Solanacee, hat man in ruhenden Samen das Enzym selbst gefunden. Milchkoagulierende Pflanzen sind ferner *Lolium perenne*, *Anthriscus vulgaris*, *Plantago lanceolata*, *Lamium amplexicaule* und *hybridum*, *Philadelphus coronarius*, *Geranium molle*, *Capsella bursa pastoris*, *Ranunculus bulbosus*, *Medicago lupulina* u. a. Schließlich sind Labenzyme in vielen niedrigen Pilzen, unter anderen in der Lohblüte *(Fuligo)*, nachgewiesen worden.

B. Gärungsenzyme.

Unter Gärung versteht man solche chemische Vorgänge, welche in einem gewissen Substrat durch niedere Organismen hervorgerufen werden und zwar in einem Umfange, welcher im Vergleich zur Masse der beteiligten Organismen bedeutend ist.

Nach einem chemischen Einteilungsprinzip hat man die Gärungsenzyme den hydrolysierenden Enzymen gegenüber gestellt und versteht dann unter ersteren solche Enzyme, welche ihr Substrat ohne Aufnahme von anderen Stoffen einfach spalten, ohne daß die Bestandteile des Wassers oder der Sauerstoff der Luft aufgenommen wird. Typisch für eine solche Spaltung ist der Zerfall von Hexosen in Alkohol und Kohlensäure, welche bekanntlich durch wenigstens zwei Enzyme bewirkt wird, den Zymasen im weiteren Sinne. Dagegen haben wir also das Enzym der Essigsäuregärung nicht zur gleichen Gruppe, sondern zu den Oxydasen zu rechnen. Die den übrigen Gärungen zugrunde liegenden Reaktionen sind erst unvollkommen studiert; die daran vermutlich beteiligten Enzyme sind noch nicht nachgewiesen.

Unsere Einsicht in die lange umstrittenen Gärungsphänomene trat 1897 in eine neue Epoche ein, nachdem E. Buchner gezeigt hatte, daß die alkoholische Gärung nicht an die lebende Hefezelle gebunden ist, sondern auch durch einen aus der Hefe darstellbaren, zellfreien Saft hervorgerufen werden kann. Die Wirksamkeit dieses Saftes schrieb Buchner einem Enzym zu, welches von ihm den Namen Zymase erhielt. Die Entdeckung der Zymase war insofern von allgemeiner Bedeutung, als die Mitwirkung eines Enzyms nicht auf diesen Spezialfall der Gärung beschränkt ist. Buchner selbst konnte später mit Meisenheimer feststellen, daß auch die Milchsäuregärung durch ein besonderes Enzym, die Milchsäurebakterienzymase, bewirkt wird, und man hat triftige Gründe anzunehmen, daß Gärungen überhaupt auf Enzymwirkungen zurückzuführen sind.

Enzyme der alkoholischen Gärung.

Zymase wurde ursprünglich das Enzym genannt, das, wie man annahm, die Zuckerspaltung nach folgender Gleichung veranlaßte:

$$\underset{\text{d-Glucose}}{C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{Äthylalkohol}}{2\,C_2H_5OH} + 2\,CO_2$$

Verschiedene Gründe sprechen indessen dafür, mit Wohl, Buchner und Meisenheimer mehrere aufeinander folgende Einzelreaktionen bei dem Vorgang der alkoholischen Gärung anzunehmen. Zunächst dürfte aus dem Traubenzucker Milchsäure entstehen, und zwar unter Vermittelung eines Enzyms, welches als Zymase im engeren Sinne bezeichnet wird. Auch diese Umwandlung durchläuft aller Wahrscheinlichkeit nach mehrere Zwischenstadien, wie im Kapitel V des nächsten Teiles näher ausgeführt wird.

Die entstandene Milchsäure wird dann durch ein zweites Enzym, die Lactacidase, in Alkohol und Kohlensäure gespalten, wobei vermutlich Acetaldehyd und Ameisensäure die Zwischenprodukte sind.

Zymase greift direkt nur Monosaccharide an, und zwar Glucose und Fructose gleich schnell und auch Mannose mit nur wenig geringerer Geschwindigkeit. Die Spiegelbilder dieser Zuckerarten, also l-Glucose usw., werden von Zymase nicht oder unvergleichlich langsamer gespalten.

Darstellung der Zymase nach E. Buchner. 1 kg gewaschene, gut abgepreßte Unterhefe wird mit 1 kg feinem Sand und 300 g Kieselgur vermischt, worauf die trockene Masse in einer großen Reibschale verrieben wird, bis ein klebriger Teig entsteht. Hierbei wird ein großer Teil der Hefezellen zertrümmert. Die Masse wird nun in ein Segeltuch gelegt und in einer hydraulischen Presse unter langsamer Drucksteigerung bis zu 300 Atm. abgepreßt. Man erhält auf diese Weise 500 ccm eines klaren, hellbraunen Saftes, welcher nur eine sehr geringe Anzahl lebender Zellen enthält.

Die Gärkraft des Saftes wird entweder volumetrisch bestimmt oder durch Differenzwägung der entwickelten Kohlensäure, welche aus einem Versuchskolben durch ein kleines Meissl-Ventil entweicht. Die so meßbare Wirkungsfähigkeit des Saftes variiert stark je nach der Art des Ausgangsmaterials.

Mischt man 20 ccm guten Saftes mit 8 g Zucker, so entsteht während 24 Stunden bei 16° ungefähr 0,5 g CO_2, und bis zum Schluß des Versuches werden im ganzen ungefähr 2 g CO_2 entwickelt.

Die Gärkraft hält sich nur kurze Zeit (etwa einen halben Tag) unverändert. Diese schnelle Zerstörung des Saftes schreibt man teilweise der schädlichen Wirkung zu, welche die Endotryptase auf die Zymase ausübt, zum Teil beruht sie auf der Zerstörung des notwendigen Co-Enzyms (s. unten).

Die besten Antiseptika bei Versuchen mit Preßsaft sind Toluol und Thymol.

Der Saft mit seinen wirksamen Bestandteilen läßt sich sowohl durch Ausfrieren als durch Eindunsten im Vakuum konzentrieren. Mit Alkoholäther oder Aceton kann das Enzym gleichzeitig mit vielen anderen Bestandteilen des Preßsaftes, besonders Eiweißkörpern, ausgefällt werden und bildet dann ein trockenes, schwach gelbliches Pulver, welches nach Auflösen in Wasser wiederum die Gärkraft des ursprünglichen Preßsaftes zeigt. Diese Resistenz gegen Alkohol macht es in hohem Grade unwahrscheinlich, daß der wirksame Bestandteil des Preßsaftes Protoplasma ist.

Außer der eben beschriebenen Methode kennt man noch eine andere, welche es ermöglicht, die Gärwirkung der Hefezellen von den eigentlichen Lebensfunktionen zu trennen. Durch Eintragen von Hefe selbst in Alkohol oder Aceton (Albert, Chem. Ber. 33) tötet man die

Zellen, ohne ihre Gärkraft zu zerstören. Derartige Präparate von „Dauerhefe“ bilden ein gelbbraunes, vollständig steriles Pulver, welches die Fähigkeit besitzt, Zuckerlösungen sofort in lebhafte Gärung zu versetzen. 2 g eines guten Präparates entwickeln ungefähr 1 g Kohlensäure. Auch aus Dauerhefe kann durch dieselbe Methode, wie aus der frischen Hefe, ein wirksamer Preßsaft gewonnen werden.

Eine Vorstellung über die Zusammensetzung der Gärungsenzyme hat man bis jetzt noch nicht, und in Anbetracht der Reichhaltigkeit des Preßsaftes an den verschiedensten gelösten Stoffen dürfte auch die Isolierung der Zymase große Schwierigkeiten bieten.

Um so wertvoller sind die Resultate, welche Harden und Young, sowie Buchner und Meisenheimer in bezug auf solche Stoffe gewonnen haben, welche die Wirksamkeit der Gärungsenzyme zu steigern vermögen. Preßsaft, welcher durch Kochen inaktiviert worden ist, besitzt nach Harden und Young die Fähigkeit, die Gärkraft frischen Preßsaftes beträchtlich zu erhöhen, und im gleichen Grade wie durch den gekochten Saft wird auch durch Zusatz von Alkaliphosphat eine Wirkungssteigerung erzielt. Durch ausführliche Versuche von Buchner und Antoni (H. 46) ist später festgestellt worden, daß dieser günstige Effekt nicht allein von Alkaliphosphaten ausgeübt wird, sondern auch von organischen Phosphorsäureverbindungen, wie von Lecithin und dem Natriumsalz der Glycerinphosphorsäure (Biochem. Z. 8). Den Arbeiten von Iwanoff zufolge ist es sogar wahrscheinlich, daß anorganische Phosphate, welche dem Hefepreßsaft zugesetzt werden, daselbst durch eine enzymatische Synthese in organische Phosphorsäureverbindungen verwandelt werden. Buchner und Meisenheimer nehmen an, daß eine solche Phosphorverbindung für das Zustandekommen der Zymasewirkung absolut notwendig ist und bezeichnen sie als das Co-Enzym der Zymase. In der Tat scheint es auch diesen Forschern gelungen zu sein, durch ein Martin-Gelatinefilter die eigentliche Zymase des Preßsaftes von ihrem Co-Enzym zu trennen.

Im dritten Teile des Buches (Kap. V) kommen wir noch ausführlicher auf die alkoholische Gärung zurück.

Das Enzym der Milchsäuregärung. Eine ganz ähnliche Wirkung, wie die eigentliche Zymase, übt das Enzym aus, welches die für die Milchsäurebakterien charakteristische Spaltung hervorruft. Zwar ist es noch nicht gelungen, aus diesen Bakterien einen Milchsäure erzeugenden Saft auszupressen, aber man hat die Mikroben in ein wirksames Dauerpräparat überführen und damit die enzymatische Natur auch dieser Gärung beweisen können. Mit 6,5 g eines solchen Präparates erhielten Buchner und Meisenheimer in Gegenwart von Kreide eine Menge Milchsäure, welche 0,9 g Zinklactat entsprach. Diese Milchsäure erwies sich als inaktiv, was deswegen auffallend ist, weil Reinkulturen von *Bacillus Delbrückii* aus Rohrzucker l-Milchsäure erzeugen.

Die Alkoholbildung in höheren Pflanzen durch sogenannte intramolekulare Atmung ist in chemischer Hinsicht identisch mit der Zymasegärung, und es ist deswegen wahrscheinlich, daß Zymasen allgemein verbreitete Pflanzenbestandteile sind, welche gegebenenfalls die betreffende Spaltung auch in Zellen höherer Pflanzen hervorrufen können. Mazé fand Zymase, meist nur spurenweise, in Erbsensamen und anderen Samenpflanzen (Ann. Inst. Pasteur **18**). Auch J. Stoklasa und seine Mitarbeiter geben an, das Enzym in verschiedenen Geweben höherer Pflanzen nachgewiesen zu haben.

Lactacidase ist, wie erwähnt, das Enzym, welches Milchsäure in Alkohol und Kohlensäure spaltet. Es begleitet die eigentliche Zymase in der Hefe und hat trotz verschiedener Bemühungen von diesem Enzym noch nicht getrennt werden können.

Über die Existenz derjenigen Enzyme, welche die Buttersäuregärung, die Cellulosegärung und analoge Vorgänge vermitteln dürften, ist bis jetzt sehr wenig bekannt. Kurz hingewiesen sei auf einen Erreger der schleimigen Gärung, isoliert aus dem Milchsaft von *Euphorbia canariensis* (Zbl. f. Bakt. II, **21**).

C. Oxydasen.

Die Existenz oxydierender Enzyme wurde bereits von Schönbein angenommen, welcher damit die Blaufärbung des Guajakharzes durch gewisse Pflanzensäfte zu erklären versuchte. Seitdem hat man Oxydasen aus mehr oder weniger stichhaltigen Gründen als Vermittler pflanzlicher Oxydationen hingestellt. Die Reaktionen, bei welchen man die Mitwirkung von Oxydasen angenommen hat, sind von sehr verschiedener Art. Hierher gehören gewisse biologische Oxydationen von Fetten und Kohlehydraten, der Übergang von Alkoholen und Aldehyden in Säuren, z. B. bei der Essigsäuregärung, ferner die Überführung einfacher und substituierter Phenole in Chinonderivate.

Die chemisch wichtigste Aufgabe, das Wirkungsgebiet und die Wirkungsweise der verschiedenen Oxydasen bzw. oxydierenden Extrakte festzustellen, ist indessen noch sehr unvollständig gelöst. Quantitative Studien liegen bis jetzt nur in bezug auf die Gruppe der Phenoloxydasen und einiger Peroxydasen vor, besonders von Bach, Chodat (vgl. Chem. Ber. **37**; siehe auch die diesbezüglichen Arbeiten der Genfer Schule im Arch. des Sc. phys. et. nat. Genève) und von Kastle und Loevenhart.

Zum Nachweis von Oxydasen hat man sich einer Menge von Reaktionen bedient, unter welchen die folgenden angeführt seien:

Blaufärbung von Guajaktinktur; Violettfärbung von p- und m-Phenylendiamin (Wurster) und von Tetramethylparaphenylendiamin für sich und in Gegenwart von H_2O_2 (Aso); Rotfärbung von Anilinacetat und Blaufärbung von α-Naphtol (Bourquelot, C. r. **123**); Dunkelfärbung von o- und p-Aminophenolen, von α-Naphtylamin sowie von Glucosiden und Gerbstoffen, besonders Tannin; Rotfärbung von Aloin (Schaer, Arch. d. Pharm. **238**; Kastle); Oxydation von Phenolphtalin, Benzidin und Leukorosolsäure, von Hydrochinon,

Pyrogallol, Guajacol und von Aldehyden, weiter die Bildung von Diaminophenazin aus o-Phenylendiamin, sowie von Indophenol aus Phenylendiamin und α-Naphtol.

Auch die Ausscheidung von Jod aus Jodkalium ist als Oxydasereaktion angesehen worden. Indessen dürfte Aso Recht haben, wenn er diese Wirkung der in den Pflanzensäften befindlichen salpetrigen Säure zuschreibt.

Obwohl über den Mechanismus dieser Reaktionen noch wenig Exaktes bekannt ist, haben sich viele Forscher für eine von Chodat und Bach gegebene Systematik ausgesprochen. Auf Grund der Bach-Englerschen Auffassung katalytischer Oxydationen (C. r. **124**, 950 und Chem. Ber. **30**, 1669) nehmen Chodat und Bach an, daß die oxydierenden Enzyme zwei Teile enthalten, nämlich:

a) Oxygenasen, eiweißartige Körper, welche molekularen Sauerstoff unter Peroxydbildung aufnehmen, und

b) Peroxydasen, welche das Oxydationsvermögen der an sich trägen Peroxyde der Oxygenasen katalytisch beschleunigen (Chem. Ber. **36**; vgl. auch Biochem. Zbl. **1**).

Verfasser hält es für verfrüht, ein endgültiges Urteil über die Rolle und Bedeutung der Peroxydasen zu fällen. Immerhin muß es als feststehend angesehen werden, daß viele Pflanzenteile ein Agens besitzen, welches in spezifischer Weise den Sauerstoff von Peroxyden auf andere Stoffe übertragen und also von den eigentlichen Oxydasen, etwa den Phenolasen, welche den Sauerstoff der Luft auf andere Körper überführen, verschieden sind.

Eiweißartige Körper dürften in den Oxydasen nicht oder nur ausnahmsweise enthalten sein.

Wird eine Lösung von beispielsweise *Lactarius*-Oxydase einer methodischen fraktionierten Fällung mit Alkohol unterworfen, wobei gleichwertige Fraktionen vereinigt und dann weiter gefällt werden, so gelangt man nach den Angaben von Chodat und Bach (Chem. Ber. **36**) schließlich zu zwei Endfraktionen, deren eine nur schwach oxydierend wirkt, während die andere gar keine oxydierenden Eigenschaften besitzt. Erstere, welche in 40proz. Alkohol so gut wie unlöslich ist, soll sich durch Peroxydasen verschiedener Herkunft stark aktivieren lassen. Letztere ist alkohollöslich und aktiviert selbst Hydroperoxyd. Die schwach oxydierende Fraktion, welche der Hauptsache nach nur als Sauerstoffüberträger fungiert, wird als Oxygenase bezeichnet, während für den nicht oxydierenden, peroxydaktivierenden Anteil die Bezeichnung Peroxydase gewählt wurde.

Weshalb die Rolle der Oxydasen noch so unklar ist, liegt wohl vor allem daran, daß man sie beinahe ausschließlich an Oxydationsreaktionen studiert hat, welche tatsächlich in lebenden unversehrten Pflanzenorganen nicht erfolgen. So z. B. beobachten wir weder einen mit der Guajakreaktion analogen Vorgang, noch eine Bildung von Chinon in der lebenden Zelle, wenigstens nicht in denjenigen Pflanzenteilen, wo sich Oxydationskatalysatoren vorzugsweise finden und in welchen uns ihre Mitwirkung am meisten interessiert. Dagegen ist die Abhängigkeit gerade der biologisch wichtigsten Oxydationen von den Oxydasen noch gar

nicht studiert. In erster Linie ist an die aerobe Veratmung von Zucker zu erinnern. Mit voller Sicherheit kann man jetzt — aus Gründen, welche im Kap. IV näher entwickelt werden — behaupten, daß die ersten Phasen dieses Vorganges mit denjenigen der Zymasegärung zusammenfallen, dann aber setzt bei der aeroben Atmung die wirkliche Oxydation ein, welche somit etwa Methylglyoxal, Acetaldehyd oder sogar einzelne Radikale dieser Körper treffen muß. Die Enzyme, welche diese Reaktionen katalysieren, stehen möglicherweise in naher Beziehung zu demjenigen Enzym, welches Alkohol zu Essigsäure zu oxydieren vermag, obwohl erstere fertigen Äthylalkohol nicht angreifen (Kostytschew, Biochem. Z. **15** [1908]).

Alkoholoxydase der Essigbakterien. Dieses Enzym hat man wie dasjenige der Milchsäurebakterien nicht durch Auspressen von den Zellen trennen können; dagegen ist es Buchner und Gaunt (Ann. **349**) gelungen, durch ein sogenanntes Acetondauerpräparat, d. h. mit Hilfe von in Aceton getöteten Bakterien, eine Essigsäuregärung zu veranlassen.

Die bis jetzt am meisten untersuchten pflanzlichen oxydierenden Enzyme, gerade diejenigen, welche nach Chodat und Bach aus Oxygenasen und Peroxydasen bestehen, kann man passend unter der Bezeichnung Phenolasen zusammenfassen.

Phenolasen.

Laccasen. Im Safte des japanischen Lackbaumes, *Rhus vernicifera*, fand Yoshida ein Enzym, welches Polyphenole zu Chinonderivaten oxydiert. Der genannte Saft erstarrt zu einem tiefschwarzen Firnis, wenn Urushisäure oder Laccol, ein darin enthaltenes, vermutlich mehrwertiges Phenol, bei Luftzutritt durch das Enzym oxydiert wird. Bei der Untersuchung des *Rhus*-Saftes kam Bertrand zu dem bemerkenswerten Resultat, daß die oxydierende Wirkung des Saftes auf Phenole dem Mangangehalt proportional ist. Von ihm wurde die Phenolase des *Rhus*-Saftes Laccase genannt; sie oxydiert Hydrochinon, Pyrogallol und andere Ortho- oder Parapolyphenole, dagegen nur langsam Metapolyphenole und einwertige Phenole. Hinsichtlich der Reaktionsgeschwindigkeit ordnen sich diese Stoffe in derselben Reihenfolge, ob die Reaktion durch Laccase oder durch ein reines Mangansalz erfolgt. Oxydasen mit ähnlichen Eigenschaften sind in zahlreichen Pflanzensäften nachgewiesen, z. B. in Möhren, Zuckerrüben, Kartoffeln, Topinambur, *Dahlia*-Knollen, Äpfeln, Birnen, Quitten, Kastanien, Spargel, Klee- und Luzernenkraut, *Gardenia*-Blüten; ferner in keimenden Samen, besonders von Leguminosen; außerdem in mehreren Pilzen, besonders *Russula*-Arten (*R. foetens, delica* u. a.), *Lactarius*, *Boletus*, *Psalliota*, doch nicht in Ascomyceten und Myxomyceten. Manche der oxydasehaltigen Pilze färben sich, wenn die Luft zum Innern ihrer Gewebe Zutritt gewinnt, rot bis blau, da ein in ihnen befindliches Chromogen (aller Wahrscheinlichkeit nach von Phenolnatur) oxydiert wird.

Eine Laccase, welche nicht oder nur spurenweise Mangan enthält, hat Bertrand aus *Medicago sativa* isoliert. In Verbindung mit Mangansalzen zeigt dieses Präparat die gleichen Eigenschaften wie die *Rhus*-Laccase.

Die Laccasen vom Medicagotypus. Mit I. Bolin hat Verfasser diese Oxydase chemisch untersucht, wobei es sich herausstellte, daß das von Dextrinen und unwirksamen Beimengungen befreite Präparat eine Mischung von Calciumsalzen mehrbasischer Oxysäuren darstellt. Das gleiche gilt von Phenolasen anderer Herkunft. Neutrale Salze mehrbasischer Oxysäuren zeigen demgemäß in Verbindung mit Mangansalzen dieselben Wirkungen wie natürliche Laccasepräparate. (H. 57 und Z. f. physik. Chem., Arrhenius-Jubelb.)

Außer den manganhaltigen findet man auch noch eisenhaltige Oxydationsfermente in der Literatur angegeben.

Ein merkwürdiges Vorkommen eines Enzymes vom Laccasetypus in den äußersten Membranschichten und in den Intercellularen vieler parenchymatischer Gewebe, namentlich bei Wasserpflanzen, gibt Raciborski an (Bull. Acad. Sc. Cracovie 1905). Der Nachweis geschah in der Weise, daß destilliertes Wasser durch die Stomata und das Intercellularsystem von *Nymphaea*-Blättern gesaugt wurde; nach dem Austritt durch die Schnittfläche des Blattstieles wirkte das Wasser oxydierend auf Laccasereagenzien, unter welchen α-Naphtylamin und Benzidin neben einigen anderen besonders empfohlen werden.

Diese Oxydase wurde nicht im Innern der Zellen gefunden, mit Ausnahme von Sieb- und Milchröhren. Sie tritt schon in den jungen Membranen der Meristeme auf und erteilt dem Wurzelsekret aller Samenpflanzen die genannten oxydierenden Eigenschaften, welche besonders kräftig bei mehreren Leguminosen vorhanden sind. Ob diese Oxydase Spuren von Mangan enthält, ist unbekannt, jedenfalls wird ihre Wirkung durch geringe Mengen Mangan, wie auch durch Zn, Ni, Co u. a. verstärkt. Jod macht der oxydierende Saft nicht aus Jodiden frei.

Tyrosinase. Mehrere tyrosinhaltige Pilze, wie z. B. *Russula nigricans*, färben sich rot bis schwarz, wenn ihr Hyphensaft mit Luft in Berührung kommt. Nach Bourquelot und Bertrand enthalten dieselben eine besondere Oxydase, die sogenannte Tyrosinase, ursprünglich charakterisiert durch die Eigenschaft, natürliches Tyrosin zu dunkel gefärbten, noch unbekannten Produkten zu oxydieren. Wie sich später gezeigt hat, wird indessen nicht allein l-Tyrosin angegriffen, sondern auch dl-Tyrosin, Tyrosinanhydrid (Bertrand und Rosenblatt; Chodat) und ein großer Teil von tyrosinhaltigen Polypeptiden; im letzteren Falle treten je nach der Zusammensetzung der Polypeptidkette verschiedene Färbungen auf. Geringe Mengen von Aminosäuren beschleunigen, größere hemmen. Auch Suprarenin (= Adrenalin) wird von der Tyrosinase oxydiert (Abderhalden und Guggenheim, H. 57), ferner alle Kresole, Resorcin, m-Toluidin, o-, m- und p-Xylenol, Thymol, Carvacrol und Naphtol. Nachgewiesen ist dieses Enzym in zahlreichen Hutpilzen der

Gattungen *Boletus*, *Russula*, *Lactarius*, *Coprinus*, *Paxillus*, *Tricholoma*, *Hebeloma*, *Collybia*, *Clitocybe*, *Pholiota*, *Psalliota*, *Amanita*. Tyrosinase und Laccase sollen auch vielfach gemeinschaftlich auftreten, so in *Russula delica*, *Polyporus squamosus* u. a. Auch Rübensaft, *Dahlia*-Knollen, Kartoffelschalen, *Vicia faba* führen Tyrosinase.

Interessante chemische Anhaltspunkte über die Tyrosinasewirkung haben kürzlich Abderhalden und Guggenheim geliefert (H. **54**). Aus ihrer Arbeit geht hervor, daß Ozon und Tyrosin für sich noch keine Melanine, wie die dunkel gefärbten Oxydationsprodukte genannt werden, bilden, daß aber solche durch Tyrosinase aus Tyrosin bzw. tyrosinhaltigen Polypeptiden einerseits und Phenolen oder Aminosäuren andererseits unter Oxydation synthetisiert werden. Ganz ähnliche Färbungen erhält man, wenn man statt mit Tyrosinase mit Kaliumbichromat oxydiert. Es ist demgemäß wahrscheinlich, daß die Tyrosinase ein Oxydationsmittel enthält, welches seine Wirkung gemeinsam mit den Aminosäuren des Pflanzensaftes ausübt.

Önoxydase in Äpfeln (Lindet, C. r. **120**), Birnen, Pflaumen, Trauben und dem auf Trauben parasitierenden Pilz *Botrytis cinerea* dürfte eine Tanninoxydase sein; sie vermittelt die bekannte Braunfärbung des Fruchtfleisches bei den genannten Pflanzen an der Luft. Das Enzym erzeugt zuweilen Fällungen im Wein unter Entfärbung des Saftes.

Oxydasen noch zweifelhafter Individualität sind bei einer größeren Anzahl von Pflanzenformen nachgewiesen, so in Blättern von *Digitalis*, *Atropa*, *Helleborus*, *Aconitum*, *Thea*, *Corchorus*, in der Rinde von *Schinus molle*, des Zuckerrohrs, von *Arum maculatum*, *Phytolacca decandra*, *Vicia*, *Monotropa*, in der Wurzel von *Atropa*, *Aconitum*, *Valeriana*, in Kokosmilch, Kakhi und Oliven („Olease"), Gerste und Malz („Spermase"), im Milchsaft von *Castilloa* und in Hefe.

Peroxydasen. Stoffe, welche Hydroperoxyd und andere Peroxyde aktivieren, bzw. den Sauerstoff der Peroxyde auf Phenole, aromatische Amine und auf Stoffe wie Guajaconsäure übertragen, kommen nach Chodat und Bach oft gleichzeitig mit Oxydasen vor. Besonders reichlich finden sich Peroxydasen in Kürbisfrüchten und Meerrettichwurzeln (*Cochlearia armoracia*), woraus sie vorteilhaft dargestellt werden; vgl. hierüber Chodat und Bach, Chem. Ber. **36**. In diesen Berichten findet man von 1904 an zahlreiche Arbeiten dieser Verfasser über die Wirkungsweise der Peroxydasen.

Vermutlich gehen die Peroxydasen selbst in aktive Peroxyde über, welche Guajaconsäure bläuen usw. (Vgl. Kastle und Loevenhart, Amer. Chem. J. **26** [1902]).

Reduzierende Enzyme (unter welchen das „Philothion" von de Rey-Pailladе öfters genannt wird) sind bisher nicht mit Sicherheit in Pflanzen nachgewiesen; in keinem der Fälle, in welchen man Reduktion beobachtet hat, ist gezeigt worden, daß es sich wirklich um

eine Enzymwirkung, also eine katalytische Reaktion, und nicht einfach um die stöchiometrische Reduktion durch einen leicht oxydabeln Körper handelt. Vgl. hierzu auch die Arbeiten von Heffter (s. B. Schmiedeberg-Festschrift, 1908). In reduzierenden niedrigeren Pflanzenorganismen ist allerdings das Vorkommen von Reduktasen in hohem Grade wahrscheinlich. Eine lesenswerte Studie über die Reduktionswirkung von Pflanzensäften verdankt man Kastle und Elvove (Amer. Chem. J. 31).

D. Katalasen.

Die Beobachtung, daß viele Extrakte pflanzlicher und tierischer Organe imstande sind, Wasserstoffperoxyd zu zersetzen, stammt von Schönbein, aber erst O. Loew kam auf Grund zahlreicher eigener Versuche zur Annahme, daß diese Fähigkeit auf der Gegenwart eines besonderen Enzymes beruht, welches den Namen Katalase erhielt und seitdem Gegenstand eingehender Studien gewesen ist.

Katalase scheint, wenn auch in wechselnder Menge, in so gut wie allen Pflanzensäften enthalten zu sein; besonders reich an Katalase sind viele Blätter, z. B. von Klee, *Rosa*, *Picea*, welche hauptsächlich die unlösliche Form des Enzymes enthalten (vgl. unten); ferner gewisse Samen, z. B. der Äpfel und Pfirsiche, in welchen hauptsächlich lösliche Katalase enthalten ist. Aber nicht nur Samenpflanzen, sondern auch alle daraufhin untersuchten Kryptogamenabteilungen enthalten Katalase.

Die Rolle des Enzymes im pflanzlichen Stoffwechsel ist noch nicht klar. Der Entdecker O. Loew und einige andere Forscher sehen die Aufgabe der Katalase darin, einen Überschuß der für die Organismen giftigen Peroxyde zu zerstören (eine Konzentration von 0,5 Proz. H_2O_2 ist für die meisten Pflanzen tödlich). Diese Hypothese hat indessen Widerspruch erweckt, besonders in Hinsicht auf die allgemeine Verbreitung der Katalasen. Auffallend ist die Tatsache, auf welche der Verfasser aufmerksam gemacht hat, daß Katalasen stets da vorkommen, wo sich Fette und Lipasen in größerer Menge finden (Hofm. Beitr. 7; vgl. auch Zbl. f. Bakt. II, 21). Nach Loew existieren zwei Arten des Enzymes, eine in Wasser schwer lösliche α-Katalase und eine leicht lösliche β-Katalase. In ihrer Wirkungsweise erinnern die Katalasen stark an kolloide Metallhydroxyde und besonders an Bredigs sogenannte kolloide Metallösungen. Die reinsten Enzympräparate erhält man durch Extraktion von tierischem Fett mit lauwarmem Wasser, Fällung des Extraktes mit Alkohol und Reinigung des Produktes durch Wiederholen dieses Verfahrens. Ein solches Präparat erweist sich pro Gewichtseinheit noch wirksamer als kolloides Platina (Euler, l. c.). Katalasen wirken am besten in schwach alkalischer Lösung und sind verhältnismäßig widerstandsfähig gegen höhere Temperaturen, wodurch zahlreiche Präparate ihre Einwirkung auf Wasserstoffperoxyd beim Erwärmen noch dann beibehalten, wenn die übrigen sie begleitenden Enzyme zerstört werden.

Wirkungsweise der Enzyme.

Die Enzyme werden entweder aus den Pflanzenzellen als Sekrete abgeschieden, wie die Proteïnasen der Nepentheskannen, oder sie sind, wie die Invertase, Zymase u. a., an die Zelle gebunden; die letzteren, welche man im Gegensatz zu den extracellular auftretenden Ektoenzymen als Endoenzyme bezeichnet, können weder durch Wasser noch durch Glycerin aus der lebenden Zelle herausgelöst, sondern erst nach Abtöten oder Zerreißen der Zellwände gewonnen werden. Beide Arten treten oft ursprünglich in einem unwirksamen Zustande, als sogenannte Zymogene auf; in diesem Zymogenstadium befinden sich die meisten, wenn nicht alle Enzyme im ruhenden Samen, um bei der Keimung unter der Einwirkung gewisser Stoffe in den aktiven Zustand überzugehen. Auch außerhalb des Pflanzenkörpers lassen sich die Enzyme aktivieren, und zwar sowohl durch organische als anorganische Stoffe, welche man als (Kinasen oder) Co-Enzyme bezeichnet. Solche Stoffe sind z. B. die Säuren, besonders Milchsäure (Hoyer), welche zur Aktivierung der Lipasen erforderlich sind, und die, wie oben erwähnt, durch Harden und Young sowie Buchner und Klatte aufgefundenen organischen Phosphorverbindungen, welche das Co-Enzym der Zymase bilden (Proc. Roy. Soc. 80; Biochem. Zbl. 8). Indessen kennt man auch zahlreiche Substanzen, welche, soweit bekannt, zwar nicht den Übergang des Zymogens in das Enzym beeinflussen, wohl aber die Enzymreaktionen beschleunigen. Dieselben können mit der vorhergehenden Gruppe der Kinasen und Co-Enzyme unter der Bezeichnung Aktivatoren zusammengefaßt werden. Ein prinzipieller Unterschied zwischen den beiden genannten Arten von Aktivatoren läßt sich nämlich gegenwärtig nicht angeben. Ihre Wechselwirkungen mit den Enzymen dürften katalytischer Art sein oder darin bestehen, daß sie eine reaktionshemmende Substanz binden bzw. unschädlich machen.

Die Fettspaltung durch Lipasen wird durch Salze der Gallensäuren katalysiert (Magnus, H. 48, und Loevenhart, Zbl. f. Physiol. 1906) und, wenn auch in geringerem Grade, durch Mangansulfat (Hoyer, Chem. Zbl. 1905); Calciumsalze sollen für Pectasewirkung förderlich sein (S. 62). Amylasen werden durch Asparagin, manchmal auch Mangan- und Eisensalze aktiviert; Zymase, wie erwähnt, durch anorganische wie organische Phosphate, Lecithin, Glycerinphosphorsäure und durch Mangansalze. Kleine Mengen Blausäure befördern die enzymatische Proteolyse; die Wirkung der Katalase wird durch Eisen- und Mangansalze verstärkt.

Besonders empfindlich sind fast alle Enzyme gegen Säuren und Alkalien, welche in größeren Mengen stets sehr schädlich sind und deren optimale Konzentrationen innerhalb ziemlich enger Grenzen liegen. Die Mehrzahl der Enzyme dürften in äußerst schwach saurer Lösung die größte Tätigkeit entfalten, so z. B. Amylase, Inulase, Invertase und Malzproteïnase (Weis, Lintner, Vines). Andere ziehen ein sehr schwach

alkalisches Medium vor, so z. B. die Zymase und die Katalase. Säuren und Basen befördern oder hemmen die Reaktionsgeschwindigkeiten nicht nur durch chemische Wechselwirkung mit dem Enzym, sondern oft auch durch Salzbildung mit dem Substrat. Durch ihre Fähigkeit, sowohl mit Säuren als mit Basen Salze zu bilden, wirken Eiweißkörper, Peptone und Aminosäuren oft bis zu einem gewissen Grade beschleunigend auf Enzymreaktionen. Sie regeln nämlich gewissermaßen die Konzentrationen der freien Basen und Säuren. Schließlich kennt man Fälle, in welchen die Aktivatoren als gemeinsames Lösungsmittel für Enzym und Substrat wirken, in Analogie mit gewissen anderen Katalysatoren (z. B. Naphtalinstearosulfonsäure bei Fettspaltungen), und in dieser Weise kann wohl die Aktivierung der Lipasen durch Gallensäuren ihre Erklärung finden.

Neutralsalze üben wie Säuren und Basen einen verschiedenen Effekt auf Enzyme aus. Eine allgemeine Theorie hierfür kann kaum gegeben werden; soweit nicht sehr große Salzkonzentrationen in Betracht kommen, welche die Enzyme koagulieren und ausfällen, machen sich in erster Linie chemische Umsetzungen zwischen den anwesenden Elektrolyten und Dissoziationsbeeinflussungen geltend (vgl. Kap. III).

Wie erwähnt, werden gewisse Enzyme schon von kleinen Mengen Basen und Säuren geschädigt. Außer derartigen, als Paralysatoren zu bezeichnenden Stoffen kennt man noch zahlreiche Protoplasmagifte, welche Enzymwirkungen mehr oder weniger vollständig hemmen.

Anorganische Gifte und Paralysatoren sind z. B.:

$NaFl$, in höchstem Grade schädlich für Lipasen, Esterasen (Loevenhart) und Oxydasen;

NH_4Fl hebt die Zymasewirkung auf (Buchner);

$HgCl_2$ verzögert noch in 0,0005 normaler Lösung die Wasserstoffperoxydspaltung durch Katalase und ist in 0,001 prozentiger Lösung giftig für Amylase;

$Hg(CN)_2$ ist gleichfalls ein starkes Katalasegift; eine Anzahl anderer Katalasegifte findet man bei Senter (Z. f. physik. Chem. **51**) angegeben;

As_2O_3 beeinflußt die zellfreie Gärung sehr ungünstig, indessen kann die Zymase bis zu einem gewissen Grade durch anwesende Eiweißkörper oder Zucker geschützt werden;

$CaCl_2$ schwächt die Wirkung der Invertase erheblich ab;

$KMnO_4$ hemmt die enzymatische Lipolyse.

Organische Gifte:

Chloroform ist schädlich für Amylase und Labenzym, beeinträchtigt aber nicht oder unbedeutend die Invertase, Maltase und Zymase;

Chloral ist für Oxydasen in hohem Grade nachteilig;

Formaldehyd beeinträchtigt Labenzym, Amylase und Zymase;

Phenol hemmt die Spaltungen durch Amylase und Katalase;

Thymol schadet den Oxydasen und der Zymase, nicht aber der Hefemaltase;

Blausäure ist ein sehr starkes Katalasegift, es inaktiviert Zymase vollständig, aber reversibel.

Bereits im Anfang dieses Kapitels haben wir hervorgehoben, daß die Enzyme als Katalysatoren betrachtet werden können, und wir wollen nun untersuchen, inwieweit sie den für typische Katalysatoren geltenden Reaktionsgesetzen folgen.

Eine so vollständige Übereinstimmung mit denselben, wie in den Schulfällen der chemischen Kinetik kann man von vornherein nicht fordern, da die angewandten Enzyme, abgesehen von ihren unwirksamen Verunreinigungen, nur selten wirklich einheitliche Stoffe sein dürften und diese wieder in ihrer Wirkung von Aktivatoren und Hemmungskörpern abhängig sind, von deren Anwesenheit und Bedeutung wir oft gar nichts wissen. Vermeidet man es also in Anbetracht dieser Umstände und der oft recht erheblichen methodischen Fehler, mit welchen die quantitativen Ergebnisse behaftet sind, aus reaktionskinetischen Untersuchungen allzu weit gehende Schlüsse zu ziehen, so wird die physikalische Chemie gerade hier der Biologie wertvolle und sogar unentbehrliche Dienste leisten.

Die meisten Enzymreaktionen sind monomolekulare Spaltungen, und wir können deshalb erwarten, daß ihr zeitlicher Verlauf durch das Gesetz bestimmt wird:

$$k = \frac{1}{t} ln \frac{a}{a - x}.$$

Diese Gleichung ist tatsächlich mit ziemlich großer Genauigkeit bei der Spaltung von Wasserstoffperoxyd durch Katalasen erfüllt, wie Senters Untersuchung an Blutkatalase und die Versuche des Verfassers mit Katalase von *Boletus scaber* ergeben haben (Hofm. Beitr. 7):

4 ccm Preßsaft wurden mit destilliertem Wasser auf 200 ccm verdünnt. Von dieser Lösung wurden 5 ccm in 100 ccm einer ungefähr 0,05 normalen H_2O_2-Lösung pipettiert. Der Gehalt dieses Reaktionsgemisches an unzersetztem H_2O_2 wurde in kurzen Zwischenräumen durch Titrationen mit 0,01 normalem Kaliumpermanganat festgestellt.

	Minuten	ccm verbrauchter $KMnO_4$-Lösung	0,4343 k
Temp. 15°	0	8,2	—
	2	7,5	0,0193
	7	6,0	0,0193
	16	4,0	0,0195
	22	3,1	0,0192

Auch für andere enzymatische Spaltungen gilt dieses Gesetz mit größerer oder geringerer Annäherung, so z. B. für die Spaltung von Äthylbutyrat durch Esterasen aus Fettgeweben, und ganz neuerdings ist es C. S. Hudson gelungen, zu zeigen, daß auch die enzymatische Spaltung des Rohrzuckers keine Ausnahme macht, wenn man bei Anwendung der polarimetrischen Methode die störende Einwirkung der Multirotation der Glucose aufhebt (J. Am. Ch. Soc. 1908). Man erhält dann z. B. folgende Zahlen:

Minuten	Drehung	$1000\,k = 1000\,\frac{1}{t}\,log\,\frac{a}{a-x}$
0	+ 24,50	—
30	14,27	5,58
60	7,90	5,30
90	3,00	5,39
110	0,80	5,34
130	— 1,49	5,59
150	— 2,40	5,33

Der Verfasser konnte die Resultate dieser wertvollen Untersuchung durchaus bestätigen und hat auch bei der Spaltung der Maltose die entsprechenden einfachen Verhältnisse gefunden, wenn die Multirotation der Glucose ausgeschaltet wurde.

Oft machen sich indessen störende Einflüsse geltend. Die Enzyme, deren Labilität wir bereits früher hervorgehoben haben, werden im Verlauf der durch sie beschleunigten Reaktionen teilweise zerstört oder inaktiviert. Eine solche Störung trat z. B. bei den Versuchen des Verfassers mit Hefepreßsaft auf (H. **44**), wo die Gärungsgeschwindigkeit der einfachen monomolekularen Reaktionsformel nur während der ersten Hälfte der Reaktion folgt, während später die Werte der Reaktionskonstanten stark abnehmen. Auch bei Versuchen mit Pflanzenpeptasen (Pflanzenerepsinen) (Ark. f. Kem. **2**) ergaben sich die gleichen Verhältnisse: anfangs ziemlich gute Konstanz, später Sinken der Konstanten k.

Tammann hat besonders eingehend die zeitliche Abschwächung der Enzyme bei verschiedenen Temperaturen untersucht (Z. f. physik. Chem. **18**).

Bemerkenswert ist die bei enzymatischen Reaktionen nachgewiesene Tatsache, daß sowohl Reaktionsprodukte wie das Substrat selbst hemmend auf den Umsatz wirken können. In ersterem Falle, d. h. wenn hauptsächlich die Reaktionsprodukte der Enzymreaktionen entgegenwirken, müssen die Reaktionskoëffizienten k der ersten Ordnung mit der Zeit ständig sinken. Daß dies bei der Einwirkung des Emulsins auf Glucoside der Fall ist, fand bereits Tammann, welcher zuerst die Gesetze der physikalischen Chemie auf Enzymreaktionen anwandte (H. **16** und l. c., S. 436).

Stunden	Gespaltenes Salicin in Prozenten	$k = \frac{1}{t}\,log\,\frac{a}{a-x}$
5	58	0,075
8	65	0,058
12	76	0,052
26	91	0,040

Zu ähnlichen Resultaten führten zahlreiche Beobachtungen von E. F. Armstrong, dem man interessante Untersuchungen über Hemmungen durch Substrat und Reaktionsprodukte verdankt.

Sind verhältnismäßig große Enzymmengen und kleine Substratmengen in der Lösung anwesend, so ist auch, wie bei nicht enzymatischen Hydrolysen, die Konstante k, also die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Substrates unabhängig; es wird also von einer gewissen Enzymmenge in einer gegebenen Zeit stets der gleiche Bruchteil des Substrates, z. B. des Rohrzuckers, zersetzt, unabhängig von dessen Anfangskonzentration a, ganz wie dies bei der Hydrolyse durch Säuren der Fall ist.

Anders werden aber die Verhältnisse, wenn die Enzymkonzentrationen im Vergleich zu den Substrat-(Zucker-)konzentrationen klein sind. Der von einer gewissen Enzymmenge pro Zeiteinheit umgesetzte Bruchteil Zucker wächst dann nämlich anfangs mit der Zuckerkonzentration a, wird später davon unabhängig und sinkt endlich mit steigendem a, wenn dieses sehr hohe Werte erreicht. So werden nach Henri (Lois générales des diastases, Paris 1899) folgende Zuckermengen x in der ersten Minute von der gleichen Enzymquantität gespalten, wenn die Anfangskonzentrationen des Rohrzuckers a betragen:

Rohrzuckerkonz. a . .	0,01	0,025	0,05	0,1	0,25	0,5	1	1,5	2 norm.
Umges. Zucker x . . .	0,58	1,41	2,40	2,96	4,65	5,04	4,45	2,82	1,15 mg

Eine analoge Beziehung findet man bei vielen anderen Enzymreaktionen.

Falls die Enzyme, beispielsweise die hydrolysierenden, reine Katalysatoren sind, etwa wie starke, verdünnte Mineralsäuren, so ergibt sich als weitere Forderung, daß direkte Proportionalität zwischen ihrer Konzentration und der Reaktionsgeschwindigkeit besteht.

Dies trifft auch tatsächlich in vielen Fällen zu. So fand Kastle (Amer. Chem. J. **31**) die Geschwindigkeit der Esterspaltung mit der Konzentration der Lipase proportional.

Auch bei Amylase, Invertase, Maltase, Lactase besteht diese Beziehung, solange die Menge des Enzyms im Verhältnis zu der des Substrates klein ist. Dies zeigen z. B. folgende Versuche von O'Sullivan und Tompson (J. Chem. Soc. **57**), in welchen die Zeiten bestimmt wurden, nach welchen eine etwa 10prozentige Rohrzuckerlösung zu 74 Proz. hydrolysiert ist:

Gehalt von 50 ccm Lösung an Invertin	Minuten	
	Gef.	Ber.
0,15	283	284,4
0,45	94,8	94,8
1,50	30,7	28,4

Neuere Messungen von Armstrong führen zu einem analogen Resultat.

Ist hingegen relativ viel Enzym zugegen, so wächst die Reaktionsgeschwindigkeit langsamer als die Enzymkonzentration.

Wir finden also bei den enzymatischen Reaktionen durchgehends eine auffallende Abhängigkeit der Geschwindigkeit vom Verhältnis der in der Lösung vorhandenen Enzym- und Substratmengen.

Man hat aus diesen Ergebnissen geschlossen, daß diese Reaktionen durch Moleküle vermittelt werden, in welchen Enzym und Substrat miteinander verbunden sind, Verbindungen, wie man sie auch zwischen anderen Katalysatoren und ihrem Substrat anzunehmen hat. Auch von den Produkten der Reaktion scheinen die Enzyme oft gebunden zu werden; in vielen Fällen wirkt nämlich ein Zusatz der Reaktionsprodukte verzögernd. Daß es sich auch hier um ganz spezifische Verbindungen handelt, zeigt z. B. eine bemerkenswerte Tabelle von E. F. Armstrong (Proc. Roy. Soc. 73), welche in gekürzter Form hier folgt.

Enzym	Substrat	Glucose	Galactose	Fructose
Lactase	Lactose	ohne Einfl.	verzögert	ohne Einfl.
Emulsin	β-Glucoside; β-Galactoside	verzögert stark	verzögert wenig	ohne Einfl.
Maltase	α-Glucoside (Maltose); α-Galactoside	verzögert stark	verzögert wenig	ohne Einfl.
Invertase	Fructoside (Rohrzucker)	ohne Einfl.	—	verzögert

Ähnliche spezifische Wirkungen fanden Abderhalden und seine Mitarbeiter bei der Spaltung von optisch-aktiven Dipeptiden, z. B. Glycyl-l-tyrosin, durch Hefepreßsaft; hier hemmen die natürlich vorkommenden optisch-aktiven Aminosäuren.

Quantitative Berechnungen über die Verbindung Enzym-Substrat und dergleichen lassen sich vorläufig wegen der Unreinheit der Enzympräparate kaum ausführen. Vielfach wird die Mitwirkung der Co-Enzyme berücksichtigt werden müssen, der Einfluß kleiner Mengen von Säuren, Paralysatoren usw.

Eine schon lange beobachtete Eigentümlichkeit gewisser, besonders enzymatischer Katalysen, besteht darin, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nicht proportional mit der Enzymkonzentration steigt, sondern langsamer, nämlich proportional mit der Quadratwurzel aus dieser Konzentration. Somit ist bei diesen Enzymreaktionen die Geschwindigkeitskonstante k nicht proportional mit C_{Enzym}, sondern mit $\sqrt{C_{Enzym}} = C_{Enzym}^{0,5}$. Diese Beziehung ist unter dem Namen Schützsche Regel bekannt und dürfte sich in vielen Fällen durch sekundäre Umsetzungen zwischen den Reaktionsprodukten und dem Aktivator des Enzyms erklären lassen (vgl. Arrhenius, Medd. Nobel Inst. 1908). Bei der peptischen Verdauung z. B. binden die abgespaltenen Peptone die als Aktivator des Pepsins wirksame Säure. Bei näherem Zusehen findet man auch, daß der Exponent, mit welchem die Enzymkonzentration in die Formel eingeht, recht wechselnd ist. Dies zeigt zich z. B. in einer sehr eingehenden Untersuchung von F. R. Weis über die Spaltung des Weizenproteïns, wo der Exponent der Fermentkonzentration zwischen 0,5 und 1 variiert.

Die von Weis erhaltenen Zahlenwerte lassen sich übrigens nach der monomolekularen Formel berechnen, und man sieht, wie die k-Werte von der Substratkonzentration abhängen: Das Produkt $k \,.\, a$ (a = Anfangskonzentration des Proteïns) steigt zuerst mit steigendem a und wird dann innerhalb eines größeren Intervalles konstant.

Nach 5 Stunden[1]):				Nach 2 Stunden[1]):			
Proteïnkonzentration a	Umgesetzter N in Prozenten des Total-N	$k = \frac{1}{t} log \frac{a}{a-x}$	$k \,.\, a \,.\, 10^6$	Proteïnkonzentration a	Umgesetzter N in Prozenten des Total-N	$k = \frac{1}{t} log \frac{a}{a-x}$	$k \,.\, a \,.\, 10^6$
1 Proz.	36,2	0,000 65	65	1 Proz.	22,0	0,000 90	90
2 „	25,9	0,000 43	86	2 „	17,0	0,000 67	134
3 „	20,3	0,000 33	100	3 „	13,1	0,000 51	153
4 „	16,0	0,000 25	100	4 „	9,1	0,000 35	140
5 „	13,2	$0,000\,20_5$	102	5 „	7,9	0,000 30	150

Nicht selten verlaufen enzymatische Reaktionen in einem heterogenen System mit deutlich wahrnehmbaren Grenzflächen. Für den Reaktionsverlauf gilt in diesen Fällen, was früher über heterogene Katalysen gesagt worden ist, d. h. die Diffusionsgeschwindigkeit spielt eine mehr oder weniger bestimmende Rolle, solange die eigentliche Reaktionsgeschwindigkeit groß und die Grenzfläche relativ klein, d. h. die Verteilung des Stoffes nicht besonders fein ist.

Ein typisch heterogenes System liegt vor, wenn die diastatische Wirkung von Lösungen nach der Mettschen Methode bestimmt wird. Diese besteht darin, daß kurze Glasröhren, gefüllt mit Stärkekleister, der Einwirkung von Diastaselösungen ausgesetzt werden. Die Wirkungskraft wird aus der Zeit bestimmt, welche verfließt, bis eine gewisse Länge der Kleistersäule aufgelöst worden ist (Pawlow, Arb. d. Verdauungsdrüsen, Wiesbaden 1898), vgl. hierzu S. 56.

Eine andere heterogene Enzymreaktion ist in neuerer Zeit eingehend von Bodenstein und Dietz studiert worden, zwar nicht mit Pflanzenenzymen, sondern mit einer Esterase aus Schweinepankreas. Diese Forscher verglichen die Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 für die enzymatische Bildung bzw. Spaltung des Amylbutyrats mit dem Endzustand der gleichen Reaktion. Es zeigte sich, daß der Endzustand zwischen Ester-Wasser und Alkohol-Säure, welcher sich unter der Mitwirkung des Enzyms einstellt, in hohem Grade von dem natürlichen Gleichgewicht dieser Stoffe abwich, und solche vom eigentlichen Gleichgewicht verschiedene Endzustände gehören im Pflanzenkörper wohl nicht zu den Seltenheiten.

[1]) Die beiden Tabellen entsprechen verschiedenen Versuchsserien; die Zahlenwerte sind deswegen miteinander nicht direkt vergleichbar.

Während die Zwischenprodukte Katalysator + Substrat bei gewöhnlichen Katalysen in der Regel nur in verschwindend kleinen Konzentrationen vorkommen, scheinen die oben erwähnten Zwischenprodukte Enzym-Substrat bei Enzymwirkungen oft in Mengen aufzutreten, welche neben denen des freien Enzyms nicht zu vernachlässigen sind. Man kann deswegen erwarten, daß diese Zwischenprodukte auch das Gleichgewicht zwischen Substrat und Reaktionsprodukten beeinflussen. Daß dies der Fall ist, wurde bereits 1891 von Tammann dargetan; eine theoretische Herleitung hat der Verfasser (H. **52**) gegeben.

Da viele enzymatische Reaktionen nicht vollständig verlaufen, sondern bei einem gewissen Endzustande stehen bleiben, welcher von der Konzentration der Reaktionskomponenten und des Enzyms abhängig ist, so kann man vermuten, daß die Enzyme imstande sind, organische Moleküle nicht nur zu spalten, sondern auch zu verbinden. Die von van 't Hoff 1898 vermutete Möglichkeit enzymatischer Synthesen ist seitdem in vielen Fällen zur Tatsache geworden.

Synthetische Wirkungen der Enzyme. Die erste enzymatische Synthese wurde 1898 von Croft Hill ausgeführt, welcher mit Hilfe von Maltase aus Glucose ein der Maltose nahestehendes Disaccharid (oder möglicherweise deren zwei) aufbaute. Später synthetisierten Emil Fischer und E. F. Armstrong Isolactose aus Galactose und Glucose (Chem. Ber. **35**). Über die Synthese der Maltose, oder wenigstens eines mit Emulsin nicht spaltbaren Glucosides berichtet Armstrong; er zog den Schluß, daß Enzyme die Bildung solcher Biosen herbeiführen, welche sie nicht zu hydrolysieren vermögen (Proc. Roy. Soc. B. **76**) (indessen ist doch zu berücksichtigen, daß nach den neueren Untersuchungen weder Maltase- noch Emulsinpräparate einheitlich sind). Auch über die Synthese von Rohrzucker liegen vorläufige Angaben von Pantanelli und Kohl vor. Emmerling stellte Amygdalin aus Mandelsäurenitrilglucosid und Glucose dar, und Rosenthaler konnte neuerdings zeigen, daß Emulsin die Bildung von Benzaldehydcyanhydrin beschleunigt, und zwar entsteht, was sehr bemerkenswert ist, die rechtsdrehende Form (Biochem. Z. **14**). Unter den übrigen Synthesen, welche teils mit tierischen, teils mit Pflanzenenzymen gelungen sind, seien erwähnt: Die Bildung von Estern mittels Pankreaslipase (Kastle und Loevenhart, Taylor, Pottevin, Bodenstein und Dietz); die Bildung von höheren Eiweißstoffen aus niedrigeren: Danilewskis Plasteïnbildung (Lawrow); die Synthese von Protaminen von Taylor und Robertson; schließlich die Rückbildung von Glycogen im Hefepreßsaft (Cremer; Buchner und Meisenheimer). Besonderes Interesse verdient auch noch die von Beitzke und Neuberg gefundene Tatsache, daß das Antienzym, welches sich nach subcutaner Injektion von Emulsin in Kaninchen bildet, Maltose oder ein nahestehendes Disaccharid aus Glucose zu synthetisieren vermag; die Frage, inwieweit Antienzyme allgemein synthetische Fähigkeit besitzen, ist zweifellos von größter Bedeutung.

Antienzyme scheinen, wie die Enzyme selbst, organische Katalysatoren zu sein. Hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften und ihrer chemischen Labilität stimmen sie mit den Enzymen überein und sind besonders gegen höhere Temperaturen ebenfalls recht empfindlich. Der tierische Organismus bildet leicht Antikörper gegen Pflanzenenzyme, und es ist der interessante Versuch gelungen, die Spezifität dieser Antienzyme, welche durch Injektion verschiedener Pflanzensäfte hervorgerufen wurden, zum Nachweis der Verwandtschaft zwischen Pflanzen auszunutzen (Magnus und Friedenthal, Bot. Ber. **24**, bestätigt von Relander, Zbl. f. Bakt. II, **20**; ferner Magnus, Bot. Ber. **26**). Dagegen hat man bis jetzt Pflanzen zur nachweisbaren Bildung von Antienzymen nicht veranlassen können.

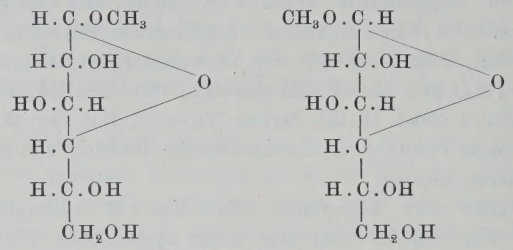
Spezifität der Enzyme. Man hat oft behauptet, daß die Enzyme auf ein engeres und also mehr spezifisches Wirkungsgebiet beschränkt sind als gewöhnliche Katalysatoren. Die Frage, ob verschiedene Enzyme eine und dieselbe Reaktion beschleunigen können, läßt sich gegenwärtig kaum beantworten, da wir keine Anhaltspunkte zur Beurteilung der physiologischen Reinheit eines Enzympräparates besitzen. Die Angabe, daß Emulsin Fett spaltet, bedeutet z. B. nicht notwendig etwas anderes, als daß viele Emulsinpräparate Lipase enthalten. Etwas vollständiger läßt sich die Frage beantworten, welches Reaktionsgebiet ein und dasselbe Enzympräparat beherrscht, indem sich wenigstens experimentell ermitteln läßt, welche Reaktionen nicht eintreten.

Die Spezifität der sogenannten Oxydasen dürfte sich am leichtesten aus rein chemischen Analogien verstehen lassen. Auch bei anderen Körperklassen wird die Spezifität in dem Maße erklärlicher, als wir Einsicht in den chemischen Verlauf gewinnen. So ist z. B. die Tatsache, daß nur Zuckerarten mit 6 oder 9 Kohlenatomen, nicht aber Pentosen durch Hefe vergoren werden, verständlich geworden, seitdem wir eine Vorstellung von den Zwischenprodukten der alkoholischen Gärung erlangt haben. Was die Lipasen und Esterasen betrifft, so haben Kastle und Loevenhart bei zwei so verwandten Verbindungen wie Äthylacetat und Äthylbutyrat bedeutende Unterschiede in der Geschwindigkeit der Enzymspaltung beobachtet. Dazu ist indessen zu bemerken, daß rein katalytische Spaltungen mit Mineralsäuren sich nicht anders verhalten. Chlorwasserstoffsäure spaltet z. B. Äthylformiat und Methylbenzoat mit Geschwindigkeiten, welche sich verhalten wie 1,1 zu 0,0003. Wird ferner die Geschwindigkeit sehr gering, so wird es überhaupt schwer, den Eintritt der Reaktion nachzuweisen, da das Enzym während der langen Versuchszeit selbst unwirksam wird. In vielen Fällen, in welchen qualitativen Angaben zufolge eine Reaktion mit gewissen Repräsentanten einer Körperklasse eintritt, nicht aber mit anderen, liegen aller Wahrscheinlichkeit nach nur quantitative Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit vor.

Die auffallendste Spezifität zeigen die Enzyme gegenüber optischen Antipoden. Man braucht nur darauf hinzuweisen, daß Zymase nur

d-Glucose, d-Mannose, d-Fructose (und d-Galactose) vergärt, nicht aber oder höchstens unvergleichlich langsamer die entsprechenden l-Formen.

Ein ausgezeichnetes Beispiel bildet ferner das Verhalten der von E. Fischer dargestellten und untersuchten Methylglucoside, welche in zwei stereoisomeren Formen, einer α- und einer β-Form, existieren:



α- und β-Methyl-d-glucosid.

Während Emulsin ausschließlich die β-Form spaltet, wird die α-Form nur von Hefeenzymen hydrolysiert; andererseits vermag aber keines dieser Enzyme die Spiegelbilder der beiden Stoffe, also weder α- noch β-Methyl-l-glucosid, anzugreifen. Ganz allgemein greift, wie bereits in der Tabelle S. 82 erwähnt, Emulsin β-Glucoside an, Maltase dagegen α-Glucoside. Weitere zahlreiche Fälle, in welchen Enzyme stereoisomere Verbindungen mit sehr ungleicher Geschwindigkeit spalten, haben die Polypeptiduntersuchungen Fischers und Abderhaldens geliefert.

Seit E. Fischer den allgemeinen Weg angegeben hat, wie man durch rein chemische Synthesen zu optisch-aktiven Produkten gelangen kann, verschwand der von Pasteur angenommene prinzipielle Unterschied zwischen natürlichen und künstlichen Synthesen. Vier Jahre später, 1898, zog Fischer den Schluß, daß die Spezifität der Enzyme optischen Antipoden gegenüber durch den asymmetrischen Bau der Enzymmoleküle begründet ist. Bekannt ist Fischers anschauliches Gleichnis, daß ein Enzym sich zu seinem Substrat verhält wie ein Schlüssel zu seinem Schloß.

Auch der Unterschied im Verhalten der optischen Antipoden zu den Enzymen ist vielleicht nur ein quantitativer. Darauf deuten schon ältere Angaben hin, nach welchen Mikroorganismen zwar vorzugsweise die eine Antipode ihres Substrats angreifen, die andere aber nicht vollständig unberührt lassen, wenn auch im letzteren Falle der chemische Umsatz sich bedeutend langsamer vollzieht. Quantitative Messungen über die Reaktionsgeschwindigkeit optischer Antipoden dürften in Zukunft noch wichtige Resultate liefern.

Literatur: Der Botaniker wird ausführlichere Angaben über Enzyme in erster Linie in dem bekannten Werk von J. R. Green suchen (deutsch von Windisch, Berlin 1901). Sehr vollständige Literaturangaben findet man ferner in Oppenheimer: Die Fermente, 2. Aufl., Leipzig 1903, und neuere

Untersuchungen in den Monographien von A. E. Taylor (Berkeley 1907) und von Vernon, Intracellular Enzymes (London 1908). Die physikalische Chemie der Enzyme behandelt eine demnächst erscheinende Schrift des Verfassers (Wiesbaden, Verlag von Bergmann).

Kap. VIII. Einfluß der Temperatur und des Lichtes auf chemische Reaktionen.

Wir berechneten S. 15 eine Konstante K, welche angibt, welche Konzentrationen von Ammoniumchlorid, Salzsäure und Ammoniak bei einer gewissen Temperatur miteinander in Gleichgewicht stehen. Derartige Reaktionsgleichgewichte sind in hohem Grade von der Temperatur abhängig, und besonders nehmen thermische Dissoziationen oft stark mit steigenden Wärmegraden zu.

Bevor wir den Einfluß der Temperatur auf chemische Reaktionen behandeln, sei in aller Kürze an die beiden Hauptsätze der Thermodynamik erinnert, welche die Grundlage für die theoretische Behandlung aller Naturvorgänge bilden.

Jeder freiwillig verlaufende Prozeß vermag eine gewisse Arbeit zu verrichten, und das Maximum von Arbeit, welches dabei erhalten werden kann, wird erreicht, wenn der betreffende Prozeß reversibel geleitet wird.

So können wir z. B. die maximale Arbeit bei der Reaktion:

$$Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$$

in Form von elektrischer Energie gewinnen, wenn wir die reagierenden Stoffe in einem galvanischen Element kombinieren, welches sich durch die zu treibende Maschine entladet.

Der erste Hauptsatz (Jul. Rob. Mayer 1842, Helmholtz 1847) sagt bekanntlich aus, daß die Energie unzerstörbar ist. Für jeden reversiblen Prozeß ist somit:

$$U = A - Q \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

d. h., die vom System an die Umgebung abgegebene Totalenergie U ist gleich mit der Summe der äußeren Arbeit A, welche der Prozeß leistet, und der vom System abgegebenen Wärmemenge $(-Q)$.

Selbstverständlich muß man hier alle drei Größen mit demselben Maß messen und somit die Beziehung berücksichtigen: 1 kg/Cal (1 Cal = 1000 cal) = 426 m/kg = 0,04124 Literatm.

Der zweite Hauptsatz (S. Carnot 1824) gibt an, welcher Bruchteil einer bestimmten Wärmemenge unter gegebenen äußeren Verhältnissen in Arbeit verwandelbar ist. Während Arbeit stets vollständig in Wärme übergeführt werden kann, unterliegt die entgegengesetzte Verwandlung von Wärme in Arbeit gewissen Beschränkungen.

Wenn, wie in einer Dampfmaschine, der Prozeß in einem Temperaturausgleich besteht, so ist, wenn die Wärmemenge Q von der Tempe-

ratur $T + dT$ auf die Temperatur T fällt, die damit verbundene maximale Arbeit dA durch die Beziehung gegeben:

$$dA = Q\frac{dT}{T}.$$

Kombiniert man diesen Ausdruck mit obiger Gleichung (1), so erhält man:

$$A - U = T\frac{dA}{dT} \quad \cdots\cdots\cdots \quad (2)$$

Wenn beispielsweise in einem Daniellelement 1 g/Äqu. Cu bei 0^0 durch 1 g/Äqu. Zn ausgefällt wird, so gewinnt man dabei die maximale (elektrische) Arbeit:

$A = 1{,}096$ Volt $\times$ 96500 Coulomb $= 105764$ Voltcoulomb $= 25263$ cal.

Die mit der Reaktion

$$Zn + CuSO_4 = Cu + ZnSO_4$$

verbundene Änderung der Totalenergie U ist 25055 cal. Die gefundene Differenz $A - U$ beträgt somit 208 cal, während man aus dem Produkt $T\frac{dA}{dT}$ den Wert berechnet: $273 \times 0{,}00034 \times 23110 = 214$ cal.

Wenn es sich um eine Reaktion zwischen Elektrolyten handelt, können, wie im obigen Fall, die reagierenden Stoffe zu einem galvanischen Element angeordnet und elektromotorisch wirksam gemacht werden; man erhält dann A als elektrische Energie.

In anderer Weise kann man A, also die maximale Arbeit, welche eine Reaktion leisten kann, aus den Konzentrationen der Reaktionskomponenten und aus der Gleichgewichtskonstante berechnen. Ist diese Gleichgewichtskonstante in folgender Weise durch die Gleichgewichtskonzentrationen der vier beteiligten Stoffe gegeben:

$$K = \frac{c_1' c_2'}{c_3' c_4'}$$

und sind die Ausgangskonzentrationen c_1, c_2, c_3 und c_4, so beträgt die osmotische Arbeit, welche erforderlich ist, um jedes Grammolekül etwa der Komponente 1 von der Konzentration c_1 auf c_1' zu bringen, $RTln\frac{c_1}{c_1'}$. Summieren wir alle vier osmotischen Arbeiten, so erhalten wir:

$$A = RT\left(ln\frac{c_1}{c_1'} + ln\frac{c_2}{c_2'} + ln\frac{c_3}{c_3'} + ln\frac{c_4}{c_4'}\right)$$

oder umgeformt:

$$A = RTln\frac{c_1 c_2}{c_3 c_4} + RTln\frac{c_1' c_2'}{c_3' c_4'} = RTln\frac{c_1 c_2}{c_3 c_4} + RTlnK \quad . \quad (3)$$

Wir können also, wie aus der letzten Gleichung ersichtlich, die maximale Arbeit A eines reversibeln Prozesses aus der Gleichgewichtskonstante berechnen.

Leider sind die numerischen Werte für nicht sehr viele Gleichgewichte bestimmt.

Für viel zahlreichere Reaktionen kennt man die mit ihnen verbundene Änderung der Totalenergie. Sie ergibt sich für organische

Vorgänge aus einem Vergleich der Verbrennungswärmen der Ausgangs- und der Endprodukte. Wenn wir z. B. wissen, daß die Verbrennungswärme des Rohrzuckers 1352,7 Cal beträgt, die der Glucose 673,7 Cal und die der Fructose 675,9 Cal, so ersehen wir aus der Gleichung:

$$\begin{array}{cccccccc} C_{12}H_{22}O_{11} & + & H_2O & = & C_6H_{12}O_6 & + & C_6H_{12}O_6 & + 3{,}1 \text{ Cal} \\ 1352{,}7 & & & & 673{,}7 & & 675{,}9 & + 3{,}1 \text{ Cal}, \end{array}$$

daß die Wärmeentwickelung, also die Abnahme der Totalenergie, bei der Hydrolyse des Rohrzuckers 3,1 Cal beträgt.

Den größten Teil der zu diesen Berechnungen erforderlichen Daten über Verbrennungswärmen haben BERTHELOT, J. THOMSEN und STOHMANN geliefert; man findet sie in OSTWALDS Allg. Chem., 2 Aufl., Bd. II sehr vollständig zusammengestellt. Neue, sehr exakte Messungen von Verbrennungswärmen, besonders an Aminosäuren und Polypeptiden, verdankt man E. FISCHER und F. WREDE (Sitzungsber. Preuß. Akad. d. Wiss. 1904).

Wegen eines gründlichen Studiums der Thermodynamik sei auf die Lehrbücher der physikalischen Chemie verwiesen; hier sei nur noch einmal das für uns Wesentlichste hervorgehoben:

Jede umkehrbare Reaktion ist imstande, eine bestimmte maximale Arbeit zu verrichten. Diese Arbeit A ist im allgemeinen nicht identisch mit der totalen Wärmetönung U, sondern unterscheidet sich davon durch ein Glied, nämlich den mit der absoluten Temperatur T multiplizierten Temperaturkoeffizienten für die Arbeitsfähigkeit der Reaktion.

Im allgemeinen entspricht die Arbeitsleistung einer Reaktion, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, recht nahe der totalen Wärmeentwickelung, und die Annahme der älteren Thermochemiker, daß man in der Wärmetönung ein Maß für die chemische Energie besitze, gilt somit zwar nicht in aller Strenge, aber in der Mehrzahl der Fälle mit recht guter Annäherung.

Aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik hat VAN 'T HOFF den Zusammenhang zwischen dem Einfluß der Temperatur auf ein chemisches Gleichgewicht und der mit der Reaktion verbundenen Wärmetönung hergeleitet.

Bezeichnet man die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion wie früher mit K, so lautet der für die Thermochemie fundamentale VAN 'T HOFFsche Satz:

$$\frac{d\ln K}{dT} = -\frac{U}{RT^2}.$$

Bezeichnen wir mit K_1 und K_2 die Werte von K bei den absoluten Temperaturen T_1 und T_2, so erhalten wir aus obiger Gleichung durch Integration die zur numerischen Berechnung geeignete Formel:

$$\ln K_2 - \ln K_1 = \frac{U}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

Unmittelbar ersieht man aus dieser Gleichung, daß die Gleichgewichtskonstante einer Reaktion sich mit der Tempe-

ratur um so mehr ändert, je größer die Wärmetönung der Reaktion ist.

Die thermische Dissoziation steigt gewöhnlich stark mit der Temperatur. Andere Reaktionen, unter diesen die gewöhnliche Esterhydrolyse und mehrere biologisch wichtige Hydrolysen, sind mit einem nur unbedeutenden Wärmeeffekt verbunden, wie folgende Tabelle zeigt (Herzog, H. 37):

Reaktion	Q
Maltose —→ 2 Mol. Glucose	3,3 Cal
Saccharose —→ Glucose + Fructose	3,1 „
Äthylbutyrat —→ Äthylalkohol + Buttersäure	1,2 „
Salicin —→ Salicylalkohol + Glucose . .	3,9 „
Dipeptid —→ 2 Mol. Aminosäure	4,5 „

Ferner ist nach Tangl, v. Lengyel und Hari die Hydrolyse von Eiweißstoffen von keiner oder nur sehr geringer Wärmetönung begleitet (Pflüg. Arch. **115**).

Die Gleichgewichtslage dieser Reaktionen ändert sich folglich mit der Temperatur nur unbedeutend.

Bei Elektrolyten ist der Einfluß der Temperatur auf die Dissoziation sehr wechselnd. Die Dissoziation mittelschwacher Säuren und Basen ist von der Temperatur so gut wie unabhängig. Salze, starke Säuren und starke Basen sind meist bei höherer Temperatur etwas weniger dissoziiert als bei tieferer. Stark steigt dagegen die elektrolytische Dissoziation sehr schwacher Säuren und Basen mit der Temperatur, und am bedeutendsten ist dieser Einfluß beim Wasser, für welches sich folgende Werte ergeben (Kohlrausch, Z. f. physik. Chem. **14**; Lundén, Medd. Nobel Inst. I):

Temperatur	0^0	10^0	18^0	25^0	40^0	Diss.-Wärme $U_{diss.}$ bei 25^0
Ionenkonz. $\times 10^7$	0,33	0,54	0,75	1,00	1,69	—
Diss.-Konst. $K_w \times 10^{14}$	0,11	0,29	0,57	1,00	2,86	— 13450

Für die schwache Blausäure und die schwache Base Harnstoff findet man:

Temperatur	0^0	10^0	18^0	25^0	40^0	Diss.-Wärme $U_{diss.}$ bei 25^0
Blausäure, Diss.-Konst. $\times 10^{10}$.	—	2,0	4,7	7,2	15,7	— 10100
Harnstoff, Diss.-Konst. $\times 10^{14}$.	0,67	—	1,5	—	3,8	— 12000

Das Gleichgewicht der chemischen Reaktion, welche wir als Neutralisation bezeichnen, läßt sich durch eine Konstante ausdrücken,

identisch mit der sogenannten Hydrolysekonstante; dieselbe steht in nächster Beziehung zu den Dissoziationskonstanten der vier am Gleichgewicht beteiligten Elektrolyte. Kennt man die Temperaturkoeffizienten dieser vier Konstanten, so läßt sich vorausberechnen, welchen Einfluß die Temperatur auf die Hydrolyse ausüben muß. Bei Reaktionen zwischen solchen Stoffen, deren elektrolytische Dissoziation noch nicht gemessen werden konnte, ist man auch bis jetzt nicht imstande gewesen, die Anteile der einzelnen Temperaturkoeffizienten am Temperaturkoeffizienten des gesamten Reaktionsgleichgewichts festzustellen; so ist es z. B. noch nicht möglich, die Temperaturvariation eines Estergleichgewichtes mit derjenigen des betreffenden Alkohols zu verknüpfen.

Wir haben bereits im Kap. II (S. 15) gesehen, daß die Gleichgewichtskonstante K einer reversibeln Reaktion mit den Geschwindigkeitskonstanten der zwei in entgegengesetzter Richtung verlaufenden Reaktionen durch die Beziehung $K = k_1 : k_2$ verknüpft ist. Wenn sich also, wie bei vielen Hydrolysen, die Gleichgewichtskonstante K nicht mit der Temperatur verschiebt, so müssen sich k_1 und k_2 im selben Verhältnis ändern, was auch tatsächlich der Fall ist.

Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Temperatur übt auf den zeitlichen Verlauf fast aller Reaktionen einen großen Einfluß aus. In den meisten Fällen wird durch einen Temperaturzuwachs von 10° die Geschwindigkeit verdoppelt oder verdreifacht; ein Ergebnis, welches zuerst von VAN 'T HOFF betont wurde (Vorlesungen, 1. Heft). Indessen kommen auch oft noch höhere Koeffizienten vor, wie schon aus folgenden Fällen ersichtlich ist; über die Bedeutung der letzten Spalte vgl. S. 92.

Autor	Reaktion	Temperaturintervall	$\frac{k_{t+10}}{k_t}$	μ
REICHER, Ann. 232 . . .	Äthylacetat + NaOH	9 bis 45°	1,9	11,150
HOOD, Phil. Mag. [5] 20 .	$KClO_3 + FeSO_4 + H_2SO_4$	10 „ 32	2,4	15,390
PRICE, Vet. Akad. Förh. 1899	Äthylacetat + H_2O	28 „ 50	2,4	17,390
HECHT, CONRAD, Z. f. physik. Chem. 3	$NaOC_2H_5 + JCH_3$	0 „ 30	—	20,000
SCHWAB, VAN 'T HOFF . .	$ClCH_2.CO_2Na + NaOH$	70 „ 130	2,5	26,120
(EULER)	. . . . .	. . . .	. .	(22,600)
EULER, Chem. Ber. 39 . .	$ClCH_2.CO_2H + AgNO_3$	65 bis 80	2,5	22,040
GOLDSCHMIDT, Chem. Ber. 29	Diazoamidobenzol ⟶ Amidoazobenzol	25 „ 55	3,5	—
EULER, Chem. Ber. 38 . .	Formaldehyd + NaOH	50 „ 85	3,6	24,900
SPOHR, Z. f. physik. Chem. 2	Inversion d. Rohrzuckers	25 „ 55	3,6	25,600
EULER, Ann. 325	Bromdiazoniumchlorid + H_2O	40 „ 70	3,7	27,200

Die Geschwindigkeiten mancher Reaktionen, an welchen Enzyme teilnehmen, wachsen sogar noch rascher mit steigenden Wärmegraden.

Die Quotienten $\frac{k_{t+10}}{k_t}$ der obigen Tabelle gelten nur für ein gewisses Temperaturintervall. Der Zuwachs der Reaktionsgeschwindigkeit pro Grad wird im allgemeinen um so kleiner, je höher die Temperatur steigt. In der allgemein gültigen, von ARRHENIUS theoretisch abgeleiteten Formel:

$$k_2 = k_1 e^{\frac{\mu}{R}\left(\frac{T_2 - T_1}{T_2 T_1}\right)}$$

gilt dagegen die Konstante μ für die ganze Wärmeskala; diese Konstante, welche man für einige Reaktionen in der letzten Spalte der obigen Tabelle berechnet findet, ist somit ein exakter Ausdruck für die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur. (Es bedeuten in der Formel k_2 und k_1 die Reaktionskonstanten bei den absoluten Temperaturen T_2 und T_1; ferner ist R die Gaskonstante und e die Basis der natürlichen Logarithmen.)

Einen etwa gleich starken Einfluß wie auf die Geschwindigkeit von chemischen Reaktionen übt die Temperatur außerdem noch auf den Dampfdruck von Flüssigkeiten und auf gewisse Dissoziationsgleichgewichte aus. Letztere Übereinstimmung wird erklärlich, wenn man die Annahme macht, daß auch die organischen Reaktionen durch Ionen vermittelt werden. Die Konstante μ, welche die den Übergang der beteiligten Moleküle aus dem normalen in den „aktiven" Zustand begleitende Umwandlungswärme angibt, würde dann der Summe der Dissoziationswärmen der beteiligten Stoffe entsprechen. Betrachten wir z. B. die Inversion des Rohrzuckers, so wird μ die Summe der Dissoziationswärme des Wassers $U_{1\,\text{diss.}}$ und der Dissoziationswärme $U_{2\,\text{diss.}}$ des Rohrzuckers (dieser als Base gemessen). Die Dissoziationswärme des Wassers ist 13450 cal (vgl. S. 90); die Dissoziationswärme q_2 ist noch nicht bekannt, aber man weiß, daß so äußerst schwache Elektrolyte, wie Rohrzucker es sein muß, im allgemeinen ungefähr gleich große Dissoziationswärmen besitzen wie das Wasser. Unter dieser Annahme für q_2 wird $\mu = 26900$, während die Berechnung der experimentellen Resultate nach ARRHENIUS' Formel den Wert 25600 ergibt (EULER, Z. f. physik. Chem. **47**).

Enzymreaktionen. Verwickelter als bei gewöhnlichen chemischen Vorgängen ist der Einfluß der Temperatur auf Enzymreaktionen. Bei diesen steht nicht nur die Spaltung des Substrates in direkter Abhängigkeit von der Temperatur, sondern auch die Zerstörung (Denaturierung) des Enzyms. Aus diesen zweien, einander entgegenwirkenden Einflüssen resultiert für jede Enzymreaktion eine Optimaltemperatur, welche erreicht ist, sobald die beiden Effekte, welche eine Temperaturerhöhung erzeugt, einander gleich werden: Die Reaktionsverzögerung durch Schädigung des Enzyms und die Reaktionsbeschleunigung nach der ARRHENIUSschen Formel. Analoge Optima finden wir auch bei biologischen Erscheinungen von mehr zusammengesetzter Art, wie bei der Assimilation der Kohlensäure, bei der Keimung, der Sporenbildung usw.

In einigem Abstand von der Optimaltemperatur zeigt sich bei diesen Vorgängen innerhalb gewisser Grenzen die Zunahme der Ge-

schwindigkeit mit der Temperatur, also $\frac{k_{t+10}}{k_t}$, ungefähr ebensogroß wie bei gewöhnlichen, chemischen Reaktionen.

Autor	Vorgang	Temperaturintervall	$\frac{k_{t+10}}{k_t}$
Clausen, Landw. Jahrb. 19	Pflanzenatmung	0 bis 25°	2,5
F. W. Morse, J. Am. Ch. Soc. 30	Atmung der Äpfel	0 „ 20	2,5
Matthaei, Phil. Trans. 197 / Kanitz, Z. f. Elektroch. 11	Kohlensäureassimilation	0 „ 37	2,1
Haberlandt, Landw. Vers.-St. 17	Keimung von Samen	5 „ 18	2,5 bis 1,5
Pedersen, Medd. Clsb. Lab. 1878	Sprossung der Hefe	4 „ 23	1,9 „ 1,7
E. Chr. Hansen, Medd. Clsb. Lab. 1883	Ascosporenbildung bei *Saccharomyces Pasteurianus*	4 „ 22	7 „ 2

Vgl. auch Blackman, Trans. British Assoc. Bot. Section 1908. Eine Sammlung von 15 weiteren Fällen (aus der Tierphysiologie) gibt Kanitz (Z. f. Elektroch. 13).

Die mit steigender Temperatur zunehmende Schwächung der Enzyme hat Tammann bereits 1885 studiert; er fand, daß diese Zerstörung der Enzymmoleküle bei jeder Temperatur dem Gesetz für monomolekulare Reaktionen folgt. Kennt man bei einer enzymatischen oder ähnlichen Reaktion die hemmenden Nebenreaktionen bei verschiedenen Temperaturen, so kann man, falls der gesamte Vorgang nicht zu sehr verwickelt ist, eine ideelle Kurve konstruieren, welche den Verlauf der primären Reaktionen darstellt.

Außer der Optimaltemperatur findet man oft auch eine Maximal- oder sogenannte Tötungstemperatur angegeben, welche die obere Grenze für die Wirkungskraft eines Enzyms bezeichnen soll. Indessen sagen solche Angaben meist recht wenig, da es sich natürlich auch um die Zeit handelt, während welcher ein Enzym den betreffenden Wärmegraden ausgesetzt ist. Bei solchen Bestimmungen sollte man deshalb stets die Temperatur angeben, bei welcher die Wirkungskraft des Enzyms während einer gewissen Normalzeit, etwa 10 Minuten, auf die Hälfte sinkt. Indessen ist diese Zeit bei einer gegebenen Temperatur, d. h. also die Wärmeresistenz der Enzyme in hohem Grade von der Menge und Beschaffenheit der gleichzeitig in der Lösung vorhandenen Bestandteile abhängig und ist deshalb zur Unterscheidung oder Identifizierung von Enzymen nicht geeignet.

Eine auffallend hohe Optimaltemperatur (etwa 60°) zeigt Bromelin bzw. Papaïn, während die meisten Enzyme zwischen 37° und 53° am wirksamsten sind und Temperaturen von höchstens 60 bis 75° ertragen. Gewisse Oxydasen

sollen erst bei 80 bis 90° zugrunde gehen. Noch resistenter ist Myrosin, welches 91° aushält, und (nach KLEMPIN) Amylase aus Hafer mit einer Maximaltemperatur von 90 bis 95°.

Gegen tiefe Temperaturen sind Enzyme im allgemeinen wenig empfindlich; so kann man z. B. die Zymase in BUCHNERS Preßsaft durch Ausfrieren konzentrieren. Andere Enzyme werden nicht einmal bei — 160° geschwächt. In trockenem Zustande sind die Enzyme gegen die Einflüsse der Wärme bedeutend widerstandskräftiger als in Gegenwart von Wasser. Viele Enzympräparate können in wohl getrocknetem Zustande auf 90 bis 100° erhitzt werden, ohne Schaden zu leiden. Ruhende Samen und Sporen können bekanntlich bis auf — 200° und weiter abgekühlt werden, ohne ihre Keimfähigkeit zu verlieren. Aber nicht genug damit; tiefe Temperaturen (Gefrieren) begünstigen sogar oft die spätere Entwickelung. Die Ursache dieser interessanten Wirkung ist noch wenig bekannt; vgl. Kap. IX. Man kann vermuten, daß die Aktivierung der zur Keimung erforderlichen Enzyme durch den vorangegangenen Einfluß der Kälte befördert wird.

Photochemie.

Während der Einfluß der Wärme auf die Reaktionsgeschwindigkeiten im Pflanzenkörper durchweg sehr bedeutend und fast stets von der gleichen Größenordnung ist, finden wir die Lichtwirkung ausgesprochen spezifisch, also stark mit der chemischen Natur des bestrahlten Körpers wechselnd; nach dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse wäre ihr Betrag in der Mehrzahl der Fälle sehr klein, doch ist es nicht ausgeschlossen, daß sich bei künftigen, systematischen Studien an Systemen, welchen man Sensibilisatoren zugesetzt hat, das Licht viel öfter oder stets als erheblicher Faktor erweist. Jedenfalls spielt die strahlende Energie eine hervorragende Rolle für das Dasein der Pflanzen; bildet doch die wichtigste photochemische Reaktion, die Assimilation der Kohlensäure, die Energiequelle für nahezu alles organische Leben. Wir werden im nächsten Teile dieses Buches sehen, wie viele ungelöste Probleme dieser Vorgang noch darbietet. Überhaupt besitzen wir bis jetzt kaum eine Vorstellung von der Rolle des Lichtes bei den verschiedenen allgemeinen Lebenserscheinungen der Pflanzen. Die biologischen Beobachtungen über die Etiolierung und über derartige Wirkungen haben bisher noch keine volle Erklärung gefunden.

Wir wollen uns hier nicht auf die Diskussion dieser einzelnen Fälle einlassen, sondern wie in den übrigen Kapiteln dieses Teiles nur die wichtigsten Tatsachen und die allgemeinen Sätze angeben, welche auch den photochemischen Erscheinungen des Pflanzenlebens zugrunde liegen müssen.

Der chemische Effekt der Lichtstrahlung ist proportional mit ihrer Intensität I und mit der Zeit t, somit proportional mit It. Dieser Satz ging bereits aus Senebiers Beobachtungen hervor und wurde durch Bunsen und Roscoe exakt bewiesen. Die Intensität in einem gewissen Punkt ist bekanntlich umgekehrt proportional mit dem Quadrat des Abstandes von der Lichtquelle.

Für die Absorption des Lichtes gilt das von Bunsen und Roscoe festgestellte Gesetz: $\varepsilon = \frac{1}{d} log \frac{I_0}{I}$, wo d die Dicke der absorbierenden Schicht, I_0 die einfallende und I die austretende Lichtstärke bezeichnet; ε heißt der Extinktionskoeffizient. Der reziproke Wert des Extinktionskoeffizienten gibt die Dicke derjenigen Schicht in Centimetern an, durch welche die einfallende Lichtstärke auf $^1/_{10}$ ihres Wertes geschwächt wird (zuweilen wird statt ε der Absorptionskoeffizient a angegeben; es ist $1/\varepsilon = log\, a$). Nach Beer ist ferner die Extinktion einer Lösung proportional mit der Konzentration der gelösten, absorbierenden Substanz.

Die von einer Lösung absorbierte Lichtenergie kann vollständig in Wärme umgewandelt werden, und dies dürfte oft mit recht großer Annäherung eintreffen. Enthält die Lösung einen fluoreszierenden Stoff, so wird nach der Bestrahlung ein Teil des absorbierten Lichtes, und zwar mit veränderter, meist geringerer Brechbarkeit wieder als Fluoreszenzlicht ausgestrahlt. Die absorbierte Lichtenergie kann aber drittens noch von dem absorbierenden Stoffe aufgespeichert werden, und zwar als chemische Energie, indem sie die chemische Energie des absorbierenden Stoffes erhöht. Stoffe, welche im Lichtfelde ihr chemisches Potential erhöhen können, nennen wir lichtempfindlich. Draper hat bereits 1891 den wichtigen Satz ausgesprochen, daß nur solche Strahlen auf einen Stoff photochemisch wirken können, welche von ihm absorbiert werden. Der lichtempfindliche Körper verändert also unter der Bestrahlung seinen Zustand, seine chemischen Eigenschaften, besonders auch seine Reaktionsfähigkeit. Die Verwandlung der Lichtenergie in chemische wird nun immer von dem Übergang der Lichtenergie in Wärme begleitet; sonst würde ja, wenn der lichtempfindliche Stoff auf sein Lichtpotential gelangt ist, wenn er sich sozusagen mit Licht gesättigt hat, eine weitere Absorption nicht mehr erfolgen können (vgl. die bemerkenswerte Arbeit von E. Baur in Z. f. physik. Chem. 63). Die „Lichtsättigung“ erfolgt nach Baur nicht momentan, sondern nimmt eine gewisse Zeit in Anspruch.

Da die Zustandsänderung, welche das Licht an empfindlichen Stoffen hervorruft, einen gewissen Arbeitsaufwand erfordert, so muß mehr Lichtenergie absorbiert werden, wenn ein chemischer Effekt eintritt, als wenn dies nicht der Fall ist (Bunsen und Roscoe 1857). Diese Forscher haben zuerst die Frage behandelt, wie groß der zu chemischer Arbeit verbrauchte Anteil und der in Wärme übergehende der absorbierten Lichtenergie ist; sie fanden für Chlorknallgas (Chlorgas + Wasserstoff), daß ein Drittel der aufgenommenen Energie in chemische Arbeit umgesetzt wird.

Durch ein dünnes, durchsichtiges Blatt passiert ungefähr die Hälfte der Totalenergie des einfallenden Sonnenlichtes, und in noch höherem Grade werden die bei der Assimilation wirksamsten Strahlen absorbiert.

Photochemische Wirkungen hat man an Licht jeder Wellenlänge beobachtet. Indessen findet man für jeden lichtempfindlichen Stoff einen gewissen, mehr oder weniger begrenzten Teil des Spektrums, welcher eine optimale Wirkung ausübt. So sind es z. B. die orangeroten Strahlen (dem Absorptionsband zwischen *B* und *C* entsprechend), welche die Kohlensäureabsorption grüner Blätter am kräftigsten befördern.

Wird Licht einer gewissen Wellenlänge von einem lichtempfindlichen Stoff nicht oder nur schwach absorbiert, so kann die Absorption und damit die chemische Lichtwirkung durch Vermittelung sogenannter Sensibilatoren verstärkt werden, d. h. solcher der Lösung zugesetzten Farbstoffe, welche selbst die betreffende Lichtart zu absorbieren vermögen.

Unter den Reaktionen, welche vom Licht beschleunigt werden, treffen wir hauptsächlich Oxydationen und Reduktionen, und zwar scheinen ganz besonders die Reduktionen vom Licht begünstigt zu werden; darauf deuten sowohl rein chemische Beobachtungen (man vergleiche besonders die Arbeiten von Ciamician und Silber), als pflanzenphysiologische Tatsachen. Daß aber auch Kondensationen und Synthesen vom Lichte beeinflußt werden müssen, geht aus den Ergebnissen von Godlewski über Eiweißbildung im Licht, auf die wir im dritten Teil zurückkommen, unzweideutig hervor. Ganz neuerdings hat nun auch Neuberg gezeigt, daß zahlreiche Hydrolysen in Lösungen, welche Uranylsalze enthalten, stark beschleunigt werden (Biochem. Z. **13**).

Was die thermodynamische Seite der Photochemie betrifft, so ist es noch nicht gelungen, das Verhältnis zwischen strahlender Energie und den übrigen Energieformen quantitativ zu bestimmen. Will man den Beziehungen zwischen strahlender und chemischer Energie näher kommen, so dürften sich besonders solche Fälle für eine theoretische Behandlung eignen, bei welchen das Licht ein meßbares chemisches Gleichgewicht ändert und wo sich somit die chemische Arbeit berechnen läßt. Einen solchen Fall haben wir in der von Luther und Weigert studierten reversibeln Umwandlung zwischen Anthracen und Dianthracen (Z. f. physik. Chem. **51**, **53**), welche um so interessanter erscheint, als Reaktionen, bei welchen die Änderung der Gleichgewichtskonstanten gemessen werden kann, relativ selten sind (vgl. auch den Vortrag von Luther, Z. f. Elektroch. **14**).

Zu einem Schluß von allgemeiner Bedeutung für die Photochemie ist neuerdings M. Trautz gelangt. Wie jedes Gebilde nach dem van 't Hoff-le Chatelier schen Prinzip auf eine Einwirkung des Druckes und der Temperatur in der Weise reagiert, daß diese möglichst gering bleibt, so ändern sich photochemische Systeme im Sinne abnehmender Absorption (Z. wiss. Phot. **6**, 1908).

Über den Mechanismus der Lichtbeschleunigung wissen wir noch sehr wenig. Die Zustandsänderungen, welche Lichtstrahlung an lichtempfindlichen Substanzen hervorbringt, werden im allgemeinen eine Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge haben, so daß bei vollständig verlaufenden Reaktionen die Geschwindigkeitskonstante k einen anderen Wert annimmt.

Ob aber die Verhältnisse stets so einfach liegen, d. h. ob der Reaktionsweg und Reaktionsmechanismus im Lichte derselbe bleibt wie im Dunkeln, ist noch fraglich. Wie dem aber auch sei, so gilt, sofern nur das Lambert-Beersche Extinktionsgesetz zutrifft, das photokinetische Gesetz: Die photochemische Geschwindigkeit ist proportional der pro Zeiteinheit vom lichtempfindlichen Stoff absorbierten Lichtenergie. Nimmt man ferner das $I \times t$-Gesetz als gültig an, so kann man den Satz so formulieren: Die photochemisch umgewandelte Stoffmenge ist proportional der vom lichtempfindlichen Stoff absorbierten Energie.

Auch bei diesen „Reizerscheinungen" werden wir also primär mit einer photosynthetischen Reaktion zu tun haben, nämlich mit der Bildung des Katalysators, durch dessen Vermittelung die Lichtenergie lange nach dem Aufhören der Bestrahlung verhältnismäßig bedeutende Wirkungen hervorrufen kann.

In pflanzenphysiologischen Arbeiten wird oft zwischen den photosynthetischen und den Reizwirkungen des Lichtes unterschieden, ohne daß der Unterschied deutlich angegeben wird. Nach dem oben Gesagten haben wir offenbar zwei Fälle auseinander zu halten:

1. Reaktionen, bei welchen die umgewandelte Stoffmenge proportional der vom lichtempfindlichen Stoff absorbierten Energie ist. Dabei kann es vorkommen, daß sich das Gleichgewicht eines Systems im Lichte nachweisbar ändert, wie etwa das des Ozons oder dasjenige zwischen einem Eiweißkörper und seinen Spaltprodukten, oder aber wir bemerken nur die zeitliche Beschleunigung der Reaktion.

2. Sogenannte „Reizerscheinungen", bei welchen weder die chemische Arbeit noch die Reaktionsgeschwindigkeiten direkte Funktionen der aufgenommenen Lichtenergie sind. Reaktionen, welche durch Lichtreize ausgelöst werden, müssen stets zu denen gehören, welche freiwillig verlaufen, und der Lichtreiz besteht dann vermutlich in der Bildung eines Katalysators, welche die sonst unmerkbar geringe Geschwindigkeit dieser freiwilligen Reaktion ändert. Der Katalysator kann der speziellen Gruppe der Enzyme angehören, welche aus dem Zymogenstadium mit oder ohne Vermittelung eines Aktivators befreit werden.

Stille elektrische Entladungen.

Setzt man eine zwischen zwei Elektroden befindliche Gasmasse hohen und wechselnden elektrischen Spannungen aus, z. B. den Wechselströmen eines Induktoriums, so ruft die dadurch hervorgerufene „stille

Entladung“ chemische Wirkungen hervor, welche wenigstens zum Teil photochemischer Art sind. Durch die genannte Entladungsart entstehen nämlich reichliche Mengen ultravioletter Strahlen, welche sich bekanntlich durch ihre starken chemischen Wirkungen auszeichnen. Eine der wichtigsten der so hervorgerufenen Reaktionen ist die Überführung des Sauerstoffs in Ozon. Auch Umsetzungen, welche in Pflanzenorganen ein Rolle spielen, wie die Reduktion der Kohlensäure zu Formaldehyd, können — wenn auch unvollständig — unter der Einwirkung stiller Entladungen eintreten (W. Löb).

Wiederholt ist behauptet worden, daß auch konstante hohe elektrische Spannungen die Entwickelung der Pflanzen beeinflussen. Zum größten Teil dürften diese Effekte, sofern sie wirklich eintreten, auf die Ozonbildung durch hohe Potentiale zurückzuführen sein, und in gleicher Weise dürfte sich auch die Einwirkung der Luftelektrizität auf Pflanzen erklären lassen. Die Literatur über den Einfluß der Elektrizität auf Pflanzen ist in der „Öfversigt“ der schwed. Akad. d. Wissensch. 1899, Nr. 6 zusammengestellt.

Kap. IX. Optische Isomerie und Aktivität.

Die Bildung optisch aktiver Stoffe, d. h. solcher, welche die Ebene des polarisierten Lichtes drehen, ist für die synthetische Tätigkeit der Pflanzen so charakteristisch, daß eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse auf diesem interessanten Gebiet hier wohl nicht fehlen darf.

Pasteur war der erste, welcher die optische Aktivität mit der Asymmetrie der Moleküle in Zusammenhang setzte. Van 't Hoff und Le Bel entwickelten diese Idee gleichzeitig und unabhängig voneinander zu einer umfassenden Theorie; dieselbe geht bekanntlich von der Annahme aus, daß die Atome eines Moleküls in drei Dimensionen angeordnet sind, und zwar von der denkbar einfachsten Vorstellung, daß beim Kohlenstoffatom die vier Valenzrichtungen, deren gegenseitige Lage nicht ohne weiteres verändert werden kann, im umgebenden Raume symmetrisch verteilt sind. Das stereometrische Bild dieser Anordnung erhält man, wenn man sich das Kohlenstoffatom als den Mittelpunkt eines regulären Tetraeders denkt, dessen vier Valenzen gegen die vier Ecken des Tetraeders gerichtet sind. Hiermit taten van 't Hoff und Le Bel den bedeutungsvollen Schritt von der Strukturchemie zur Stereochemie.

Die geometrischen Figuren, welche man durch die Einführung dieser Valenzverteilung für alle Kohlenstoffverbindungen erhält, können nach der Grundidee von Pasteur eingeteilt werden in solche, welche mit ihren Spiegelbildern identisch sind, und in solche, bei welchen dies nicht der Fall ist, und als allgemeines Prinzip kann gelten, was Pasteur über die Weinsäuren äußerte, nämlich, daß diese Stoffe optisch-aktiv sein müssen auf Grund einer solchen asymmetrischen Anordnung der Atome, daß Bild und Spiegelbild sich nicht decken. Dabei sieht man von der intramolekularen Bewegung ab

und betrachtet das Molekül als ein starres Gebilde, wie wenn es sich auf dem Nullpunkt der absoluten Temperaturskala befände.

Wir haben jetzt nur noch den Begriff asymmetrische Anordnung festzulegen. Die nächstliegende Formulierung, daß ein Molekül dann optisch-aktiv sein muß, wenn man durch dessen räumliches Formelbild keinen Symmetrieplan legen kann, ist, wie LADENBURG gezeigt hat, unzureichend, denn es gibt Stoffe, welche inaktiv sind, obwohl sich durch ihr Schema kein Symmetrieplan legen läßt. Solche Moleküle bieten die Eigentümlichkeit dar, daß man sie durch eine oder mehrere Ebenen in zwei Hälften teilen kann, so daß die eine Hälfte, wenn sie um die Normale zur Teilungsebene um 180° gedreht wird, zum Spiegelbild der anderen gemacht werden kann. Die Teilungsebene nennt man in einem solchen Falle zusammengesetzte Symmetrieebene.

Geht man von VAN 'T HOFFS Tetraedertheorie aus, so kann man also mit ASCHAN (Chemie d. alicykl. Verbindungen, S. 346) und HARTWALL (Diss. Helsingfors 1904) PASTEURS Begriff von der asymmetrischen Anordnung folgendermaßen formulieren:

Ein Molekül ist asymmetrisch und zeigt optische Aktivität, wenn es weder eine einfache noch eine zusammengesetzte Symmetrieebene besitzt (vgl. auch ASCHAN, Chem. Ber. 35).

Diese Fassung gilt ganz allgemein, sei es, daß ein einzelnes Kohlenstoffatom oder ein ganzer Atomkomplex der asymmetrischen Anordnung zugrunde liegt. Letzteres ist z. B. der Fall bei d- und l-Inosit (MAQUENNE und TANRET), sowie bei einer von MARCKWALD synthetisch dargestellten Säure (Chem. Ber. 39).

Gleichzeitig mit dem eingangs erwähnten Prinzip über die Verteilung der vier Kohlenstoffvalenzen im Raume stellten VAN 'T HOFF und LE BEL die Hypothese auf, daß optisch-aktive Stoffe wenigstens ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, d. h. ein solches, dessen vier Valenzen mit vier verschiedenen Radikalen gesättigt sind. Dieser letztere Satz ist indessen für die VAN 'T HOFF-LE BELsche stereochemische Lehre nicht wesentlich, vielmehr kann die so bedeutungsvolle Verknüpfung zwischen optischer Aktivität und sterischer Konfiguration, wie oben angedeutet, aus der Asymmetrie der Moleküle hergeleitet werden. Indessen enthält die unvergleichlich größte Anzahl der optisch-aktiven Stoffe (wenigstens) ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, und die Betrachtungsweise, welche sich auf das asymmetrische Kohlenstoffatom gründet, hat sich in hohem Grade praktisch erwiesen.

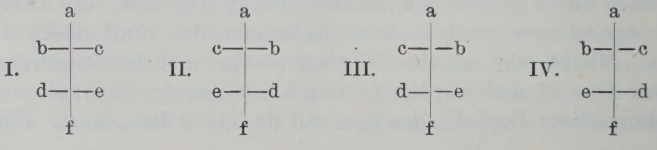
Ein Molekül, welches nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, kann in einer Rechts- und einer Linksform auftreten; diese sogenannten optischen Antipoden werden mit d bzw. l bezeichnet, und zwar nach ihrem genetischen Zusammenhang mit einem als Ausgangspunkt genommenen rechts- bzw. linksdrehenden Stoff (siehe Teil I, S. 41). Mischt man gleiche Teile der rechts- und der linksdrehenden gelösten Formen und läßt die Lösung kristallisieren, so erhält man ein optisch-inaktives Produkt, das man mit dl oder r bezeichnet. Ein der-

artiges Produkt kann ein mechanisches Konglomerat sein, oder aus Mischkristallen bestehen, d. h. Gemischen isomorpher, optischer Antipoden ohne chemische Bindung, nicht selten aber tritt die rechts- und links-Form zu einer molekularen Verbindung zusammen, welche sich von den Komponenten durch Schmelzpunkt, Löslichkeit und andere physikalische Eigenschaften unterscheidet. Eine solche Verbindung nennt man racemisch, nach dem ersten bekannt gewordenen Repräsentanten, Traubensäure = *acidum racemicum*, welche aus gleichen Teilen d- und l-Weinsäure entsteht. Nicht selten kommt es vor, daß racemische Kristalle nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen beständig sind; werden diese überschritten, so zerfällt die Verbindung in ein Konglomerat der entsprechenden rechts- und links-Kristalle. Die Temperatur, bei welcher der erwähnte Übergang stattfindet, heißt Umwandlungstemperatur. Sie liegt für Natriumammoniumracemat, bei welcher Verbindung Pasteur zuerst auf diese Eigentümlichkeit hingewiesen hat, bei 27°. Solche Umwandlungen sind Spezialfälle der Umwandlungen von Doppelsalzen, und alles was van 't Hoff für letztere festgestellt hat, gilt also auch für die racemischen Spaltungen.

Über die Arbeitsmethoden zur Bestimmung von Umwandlungspunkten siehe van 't Hoff und seine Mitarbeiter van Deventer, H. Goldschmidt und Jorissen (Z. f. physik. Chem. **1** u. **17**).

Ein Umwandlungspunkt existiert natürlich nur für feste Kristalle, denn in Lösung sind racemische Verbindungen so gut wie vollständig dissoziiert. Während Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom nur in zwei optisch-aktiven und einer racemischen Form vorkommen können, wird die Anzahl der Isomeriefälle gleich größer, sobald wir zwei asymmetrische Kohlenstoffatome im Molekül haben. Sofern es sich nicht um solche Kohlenstoffatome einer cyklischen Verbindung handelt, welche schon als Glieder eines Ringes in einer gewissen Lage fixiert sind, nimmt man an, daß zwischen zwei einfach gebundenen und frei drehbaren Systemen unter den unendlich vielen möglichen Lagen nur eine einzige auf Grund der gegenseitigen Beeinflussung der sechs Atomgruppen bevorzugt und stabil ist; eine solche Annahme hat man bis jetzt fast stets in Übereinstimmung mit der tatsächlich gefundenen Anzahl Formen bringen können. Eine Ausnahme bilden möglicherweise die Äpfelsäuren (vgl. Teil I, S. 18).

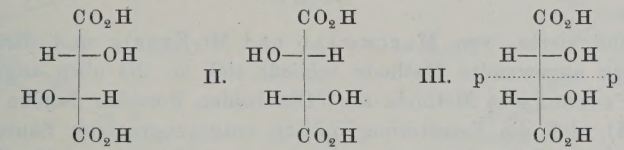
Eine Verbindung, welche zwei aneinander gebundene Kohlenstoffatome enthält, die mit sechs verschiedenen Radikalen gesättigt sind, ist offenbar unsymmetrisch und kann in folgenden vier optisch-aktiven Formen vorkommen, welche, wie die folgende schematische Darstellung zeigt, zwei optische Paare bilden.



Die Formen I und II bzw. III und IV stehen im gegenseitigen Verhältnis von Bild und Spiegelbild. Dieses Verhältnis, die optische Isomerie, wird auch als Enantiostereoisomerie bezeichnet und die entsprechenden Verbindungen heißen enantiomorph.

Zum Unterschied von diesen werden solche stereoisomere Verbindungen, welche nicht Spiegelbilder sind, geometrisch isomer, oder nach P. Jacobson diastereoisomere bzw. diastereomere Verbindungen genannt. In obenstehendem Falle können sich natürlich I und II bzw. III und IV, wie alle optischen Paare zu racemischen Formen vereinen oder inaktive Mischungen bilden. Wenn, wie in unserem Beispiel, die asymmetrischen Kohlenstoffatome mit lauter ungleichen oder teilweise ungleichen Radikalen verbunden sind, nennt man die beiden Kohlenstoffatome ungleichwertig.

Enthält dagegen ein Molekül zwei asymmetrische Kohlenstoffatome, jedes mit den drei gleichen Radikalen verbunden, so haben wir einen Stoff mit zwei gleichwertigen asymmetrischen Kohlenstoffatomen vor uns, und in diesem Falle vermindert sich die Anzahl optisch-aktiver Formen, wie z. B. bei der Weinsäure:



d-Weinsäure l-Weinsäure (inaktive) Mesoweinsäure

Die schematische Darstellung zeigt, daß nur die Formen I und II optisch-aktiv sein können. Durch III läßt sich nämlich eine Symmetrieebene $p — p$ legen; dieser Körper kann daher kein optisches Drehungsvermögen besitzen. Die Theorie läßt somit bei Weinsäuren vier Formen voraussehen, eine rechtsdrehende, eine linksdrehende, eine symmetrische und somit nicht spaltbare, inaktive, und eine racemische Form.

Allgemein kann man sagen, daß ein Stoff, welcher n ungleichwertige, asymmetrische Kohlenstoffatome enthält, in 2^n optisch-aktiven Formen vorkommt. Die Aldohexosen z. B., welche vier ungleichwertige Kohlenstoffatome enthalten, können in 16 optisch-aktiven Formen auftreten (siehe Teil I, S. 42).

Aus einer racemischen Mischung die aktiven Komponenten abzuscheiden, ist eine außerordentlich wichtige Aufgabe. Pasteur hat drei Methoden angegeben, welche zu diesem Ziele führen:

1. Man bedient sich der Spezifität der Enzyme gegenüber racemischen Gemischen, indem man Schimmelpilze, besonders *Penicillium*, oder auch gewisse Bakterien in der inaktiven Lösung kultiviert. Dabei wird die natürlich vorkommende aktive Form zerstört und ihr Spiegelbild bleibt zurück. Ein Verzeichnis der nach dieser Methode erhaltenen aktiven Produkte findet man in Werners Stereochemie, S. 63.

2. Man kombiniert den racemischen Stoff mit einer optisch-aktiven Substanz. PASTEUR arbeitete mit Salzen. In der Zuckerchemie kann diese Methode meist in der Weise angewandt werden, daß man die Strychnin-, Brucin-, Morphin- oder Cinchoninsalze der Gluconsäure bzw. ihrer Homologen darstellt. Auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit können die beiden Alkaloidsalze, beispielsweise die Cinchoninsalze der d- und l-Gluconsäure, durch Kristallisation voneinander getrennt werden (FISCHER). Auch in der Eiweißgruppe hat FISCHER dieser Methode eine ausgedehnte Anwendung verschafft, indem er die zur Spaltung mit aktiven Basen nicht genügend stark sauren Aminosäuren acetylierte. Zur Trennung von Zuckern kann man nunmehr auch solche Osazone benutzen, welche mit aktiven Hydrazinen, z. B. aktivem Amylphenylhydrazin dargestellt sind (NEUBERG).

3. Endlich kann man inaktive Komplexe durch spontane Spaltung trennen. Bilden sich beim Zerfall racemischer Salze, wie z. B. Natriumammoniumracemat, in Wasser die Komponenten in Spiegelbildkristallen aus, so kann man die beiden Kristallformen mechanisch voneinander scheiden. Vgl. hierzu das S. 100 über die Umwandlungstemperatur Gesagte.

Eine vierte, von MARCKWALD und MC KENZIE und ihren Mitarbeitern angewandte Methode schließt sich an die oben angegebene erste PASTEURsche Methode an. Die beiden Forscher fanden (Chem. Ber. **34**), daß die Veresterung optisch entgegengesetzter Säuren, wie d- und l-Mandelsäure, durch einen aktiven Alkohol, wie l-Menthol, mit verschiedener Geschwindigkeit erfolgt, und auf diesem Prinzip der verschiedenen Bildungsgeschwindigkeit sind dann verschiedene Spaltungen erfolgreich ausgeführt worden (MARCKWALD und METH, Chem. Ber. **38**; MC KENZIE, J. Chem. Soc. **87**, **89** und **91**).

Übrigens handelt es sich bei den Spaltungen durch biologische Methoden, also durch Mikroorganismen oder Enzyme, wohl auch um Verschiedenheiten in der Reaktionsgeschwindigkeit unter dem Einflusse eines optisch-aktiven Katalysators.

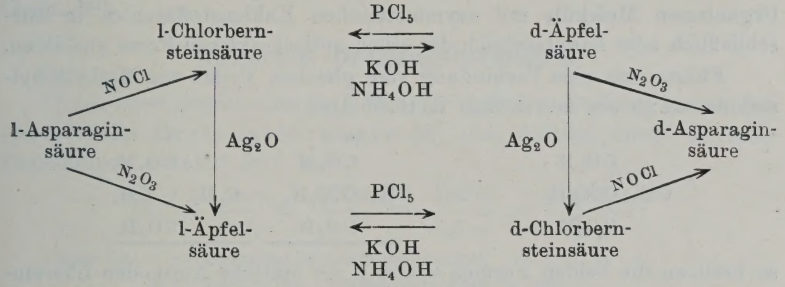
Zwischen zwei optischen Antipoden muß stets schließlich ein stabiler Gleichgewichtszustand eintreten, welcher erreicht ist, wenn gleiche Mengen von jeder der beiden Formen sich in der Lösung befinden. Nicht selten gehen optisch-aktive Stoffe freiwillig in diesen Gleichgewichtszustand über. WALDEN, welcher diese Erscheinung in zahlreichen Fällen beobachtet hat (Chem. Ber. **31**), bezeichnet dieselbe als Autoracemisierung. Bei manchen optisch-aktiven Stoffen tritt die Racemisierung erst bei höherer Temperatur ein und unter dem Einflusse katalytisch wirksamer Säuren und Basen. So wird optisch-aktiver Amylalkohol durch Erwärmen mit Natron inaktiv, Leucin wird durch Erhitzen mit Barytwasser auf 166° racemisiert; aus der aktiven Asparaginsäure bildet sich in schwach salzsaurer Lösung bei 108° die inaktive Säure usw.

Noch auffallender sind diejenigen Reaktionen, welche ein linksdrehendes Molekül in ein rechtsdrehendes verwandeln und dies wieder

zurück, Vorgänge, welche von WALDEN entdeckt wurden und nach ihm „WALDENS Umkehrungen“ genannt werden. Folgendes Beispiel sei hier angeführt:

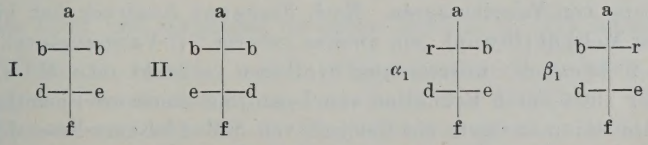
1. Linksdrehende Äpfelsäure gibt mit PCl_5 rechtsdrehende Chlorbernsteinsäure;
2. l-Äpfelsäure entsteht aus l-Asparagin und l-Asparaginsäure durch salpetrige Säure;
3. l-Asparagin und l-Asparaginsäure geben bei Einwirkung von Nitrosylchlorid l-Chlorbernsteinsäure;
4. Linksdrehende Halogenbernsteinsäuren geben mit Wasser, Silberoxyd und einigen anderen Stoffen l-Äpfelsäure. Durch LiOH, NaOH, KOH, NH_4OH, $Ba(OH)_2$, $Cu(OH)_2$ usw. erhält man aus linksdrehenden Halogenbernsteinsäuren d-Äpfelsäure und aus rechtsdrehenden Halogenbernsteinsäuren l-Äpfelsäure.

Das folgende, von WALDEN aufgestellte Schema zeigt, wie man einen vollständigen Kreisprozeß zwischen optisch entgegengesetzten Isomeren ausführen kann.



Ähnliche Verhältnisse hat E. FISCHER bei Aminosäuren gefunden. NOBr verwandelt die aktiven Aminosäuren, wie l-Leucin, in aktive Bromfettsäuren, welche bei der Behandlung mit NH_3 die Antipoden zu den Ausgangskörpern liefern, also z. B. d-Leucin.

Asymmetrische Synthese. Geht man von einem symmetrischen Molekül aus, so bilden sich, wenn hierbei ein asymmetrisches Kohlenstoffatom entsteht, die Rechts- und die Linksform in denselben Mengen, und man erhält ein inaktives, racemisches Präparat. Wählt man dagegen ein bereits asymmetrisches Molekül als Ausgangsmaterial für weitere Synthesen, so treten dadurch wesentlich verschiedene Verhältnisse ein. Wenn wir z. B. in einem der folgenden Antipoden, etwa in I:



b mit einem anderen Radikal *r* ersetzen, so können sich dabei zwei neue Formen bilden, nämlich α_1 und β_1. Bei diesen beiden Formen hat die neu eintretende Gruppe *r* verschiedenen Abstand von den übrigen Bestandteilen des Moleküls, und man kann deshalb von vornherein annehmen, daß die Bildung der Moleküle α_1 und β_1 mit ver-

schiedener Geschwindigkeit verläuft. Allgemein wird die Neubildung eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms in einem bereits asymmetrischen Molekül zur vorzugsweisen Entstehung der einen diastereomeren (geometrisch isomeren) Form führen. In derselben Weise und im gleichen Verhältnis, wie aus der Konfiguration I zwei diastereomere asymmetrische Produkte α_1 und β_1 hervorgehen, so entstehen aus II, dem Spiegelbild von I, zwei entsprechende Diastereomere α_2 und β_2, welche ihrerseits die Spiegelbilder der beiden erstgenannten sein müssen.

Aus der Racemform I + II erhält man somit die beiden optischen Paare $\alpha_1 + \alpha_2$ und $\beta_1 + \beta_2$ in verschiedenen Mengen. Das Produkt wird indessen inaktiv, da sich einerseits α_1 und α_2, andererseits β_1 und β_2 in gleichen Mengen bilden.

Indem wir, wie in diesem Falle, scharf zwischen den diastereomeren und den enantiomorphen Formen unterscheiden, welche bei einer Reaktion gleichzeitig entstehen können, sind wir imstande einzusehen, wieso Organismen Moleküle mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen in ausschließlich oder hauptsächlich der einen optisch-aktiven Form ausbilden.

Führen wir eine Verbindung vom gleichen Typus wie Methyläthylmalonsäure in ein saures Salz R.H.M über:

$$\begin{array}{c} CO_2H \\ | \\ CH_3.C.C_2H_5 \\ | \\ CO_2H \end{array} \qquad \begin{array}{c} \alpha \\ CO_2M \\ | \\ CH_3.C.C_2H_5 \\ | \\ CO_2H \end{array} + \begin{array}{c} \beta \\ CO_2M \\ | \\ C_2H_5.C.CH_3 \\ | \\ CO_2H \end{array}$$

so besitzen die beiden Formen α und β als optische Antipoden übereinstimmende Eigenschaften, abgesehen vom Sinne der Drehung. Dies gilt jedoch nur unter der Voraussetzung, daß M selbst optisch-inaktiv ist. Wird dagegen mit M ein neues asymmetrisches System eingeführt, wie z. B. bei der Darstellung des sauren Brucinsalzes der Säure, so sind die beiden Formen α und β nicht länger Spiegelbilder, sondern Diastereomere und müssen in physikalisch-chemischer Hinsicht gewisse Ungleichheiten aufweisen. Spaltet man also das noch freie Carboxyl durch Erhitzen des Gemisches der α- und β-Formen ab, so müssen bei dieser Reaktion die Rechts- und Linksform des neuen Salzes in verschiedenen Mengen entstehen. Entfernt man nun den Brucinrest und damit das eingeführte asymmetrische System, so erhält man eine optisch-aktive Mischung von Valeriansäuren. Nach Fischers Ausdruck hat hier ein aktives Molekül (Brucin) „ein zweites geboren“ (l-Valeriansäure). Eine Reihe nicht minder interessanter Synthesen verdankt man Mc Kenzie, welcher 1904 durch Reduktion von Benzoylameisensäure-l-menthylester mit Aluminiumamalgam ein Gemisch von d-Mandelsäure-l-menthylester mit einem geringen Überschuß von l-Mandelsäure-l-menthylester erhielt (J. Chem. Soc. **85**; vgl. auch die weiteren Arbeiten dieses Verfassers ebenda **87**, **89**, **91**).

Die Ansichten darüber, was als asymmetrische Synthese zu bezeichnen ist, gehen allerdings einstweilen noch auseinander. Asym-

metrische Spaltungen durch Enzyme, wie etwa diejenige des β-Methyl-i-glucosids, bei welcher E. Fischer mit Emulsin zu β-Methyl-l-glucosid, d-Glucose und Methylalkohol gelangte, bilden die ersten Erfolge auf diesem Gebiete. Eine asymmetrische Synthese im eigentlichen Sinne des Wortes durch ein Enzym beschreibt ganz neuerdings Rosenthaler (Biochem. Z. **14**), nämlich die Bildung von d-Benzaldehydcyanhydrin aus Benzaldehyd und Blausäure.

Man hat sich auch gefragt, unter welchen Umständen sich aktive Substanzen wohl zuerst in der Natur gebildet haben mögen, und einige Beobachtungen deuten darauf hin, daß zwei optische Antipoden eine verschieden große photochemische Empfindlichkeit gegenüber zirkularpolarisiertem Licht besitzen. Da nun zirkularpolarisiertes Licht in der Natur vorkommt, so hat man geglaubt, hieraus die Möglichkeit herleiten zu können, daß sich die eine oder andere aktive Form gewisser Pflanzenprodukte von Anfang an im Überschuß gebildet hat (Byk, Z. f. physik. Chem. **49**).

Optisches Drehungsvermögen.

Nach Biot drückt man die Größe der optischen Drehung durch das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]$ aus, welches durch folgende Beziehungen definiert ist:

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{l.d_1} = \frac{100\,\alpha}{l.c} = \frac{100\,\alpha}{l.p.d} = \frac{100\,\alpha.v}{l.g}.$$

Hier ist: α = abgelesener Drehungswinkel,
l = Länge des Polarimeterrohres in dm,
d_1 = spez. Gewicht einer flüssigen aktiven Substanz,
d = spez. Gewicht einer Lösung,
p = Prozentgehalt einer Lösung an aktiver Substanz,
c = Konzentration der Lösung per 100 ccm ($= p\,d$),
g = Anzahl Gramme aktiver Substanz in v ccm Lösung.

Das spezifische Drehungsvermögen ist in hohem Grade von verschiedenen physikalischen Faktoren abhängig, unter welchen die Art des Lösungsmittels, die Temperatur und die Wellenlänge des Lichtes die erste Rolle spielen.

Wellenlänge des Lichtes. Diesen Einfluß kannte bereits Biot. Das Verhältnis zwischen der Drehung bei gelbem, grünem, blauem oder violettem Licht und derjenigen bei rotem Licht, z. B. $\frac{\alpha_{\text{blau}}}{\alpha_{\text{rot}}}$, bezeichnet man als Rotationsdispersion. Dieser Quotient kann den Wert 2 übersteigen. Durch Anwendung von Landolts Lichtfiltern (Chem. Ber. **27**) kann man leicht die Drehung nicht bloß für eine, sondern für mehrere Lichtarten bestimmen; indessen führt man die Messungen beinahe stets bei Natriumlicht aus und bezeichnet die dabei erhaltene spezifische Drehung mit $[\alpha]_D$.

Temperatur. Mit der Temperatur variiert $[\alpha]$ oft in hohem Grade, und zwar kann die Drehung mit zunehmenden Wärmegraden sowoh-

fallen als steigen. Verhältnismäßig wenig Stoffe sind, wie z. B. der Rohrzucker, in dieser Hinsicht von der Temperatur unabhängig; andere, wie Fructose, ändern ihre Drehung um so stärker.

Lösungsmittel. Unter allen Einflüssen auf die Größe des Drehungsvermögens sind diejenigen, welche von indifferenten und inaktiven Lösungsmitteln herrühren, am auffallendsten, und man kann nicht umhin, in diesem Einflusse eine Stütze für die nunmehr verbreitete Annahme zu sehen, daß gelöste Stoffe mit dem Lösungsmittel chemische Verbindungen eingehen.

Außer dieser direkten chemischen Einwirkung macht sich auch oft die Abhängigkeit der Molekulargröße des gelösten Stoffes vom Lösungsmittel geltend. So fand z. B. WALDEN folgende Werte für das spezifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D$ des Weinsäuredimethylesters:

	In Benzol	In Aceton	In Methylalkohol
Mol.-Gewicht . . .	305	195	183
$[\alpha]_D$	$-1{,}7^0$	$+5{,}8^0$	$+6{,}7^0$

Zufolge dieser Abhängigkeit vom Molekulargewicht des gelösten Stoffes variiert $[\alpha]_D$ in nicht unerheblichem Grade mit der Konzentration; indessen hat sich in dieser Hinsicht keine allgemeine Regel aufstellen lassen, und es ist deshalb in vielen Fällen notwendig, die Konzentration anzugeben, bei welcher $[\alpha]$ bestimmt wurde.

Auch durch den Einfluß, welchen das Lösungsmittel auf innere Umlagerungen des Stoffes ausübt, ist es oft bestimmend für die Größe der Drehung. Man hat allen Anlaß, zu vermuten, daß die Birotation bzw. Multirotation auf einer mit der Zeit fortschreitenden Umwandlung zwischen tautomeren Formen eines Stoffes beruht.

Besonders erwähnenswert sind noch die starken Drehungsänderungen, welche bei der Salzbildung organischer Säuren und Basen mit starken Elektrolyten eintreten. Solche Fälle, wo sich sogar der Sinn der Drehung ändert, wie bei l-Leucin, welches in Wasser links dreht, in alkalischer oder salzsaurer Lösung aber nach rechts, sind zahlreich und theoretisch interessant; auch sie deuten auf Verschiebungen in der Struktur des Moleküls.

Bei aktiven neutralen Salzen in verdünnten Lösungen hängt das Drehungsvermögen nur von der Konzentration und Natur des aktiven Ions ab, gleichgültig, welche Ionen sich sonst noch in Lösung befinden (OUDEMANS' Regel).

Spezialliteratur: VAN'T HOFF, Lagerung der Atome im Raume (3. Aufl., Braunschweig 1908); WERNER, Lehrbuch der Stereochemie (Jena 1904); WALDEN (Chem. Ber. **38**, 345); WINTHER (Z. f. physik. Chem. **51** u. **56**).

DRITTER TEIL.

DIE CHEMISCHEN VORGÄNGE IM PFLANZENKÖRPER.

Kap. I. Assimilation des Kohlenstoffs.

Bei allen grünen Pflanzen, wie auch bei den anders gefärbten Algengruppen, fällt die Aufnahme von Kohlenstoff ganz oder wenigstens zum allergrößten Teil mit der Assimilation der Kohlensäure zusammen, ein Prozeß, der wohl zu den wichtigsten gehört, welche in der lebenden Materie vor sich gehen. Bewirkt doch diese Reaktion die ständige Verjüngung organischer Substanz nicht bloß bei den Kohlensäure assimilierenden Pflanzen selbst, sondern mittelbar auch bei allen übrigen Gewächsen und bei den Tieren. Bei den grünen Pflanzen muß folglich die Assimilation der Kohlensäure quantitativ ein bedeutendes Übergewicht über die Atmungsvorgänge haben, diese exothermen Prozesse, welche auf Kosten der organischen Substanz direkt die nötige Triebkraft für Zuwachs und Entwickelung liefern.

Im Gegensatz zur Atmung, welche freiwillig und somit unter Abnahme von freier Energie verläuft, bedingt die Assimilation von Kohlensäure eine Bindung von Energie; sie ist eine endotherme Reaktion, ermöglicht durch die ständige Zufuhr von strahlender Energie. Jedes photochemische System zeigt, soviel wir wissen, eine spezielle Empfindlichkeit gegen Strahlen einer bestimmten Wellenlänge; bei der CO_2-Assimilation ist bekanntlich der rote und gelbe Teil des Spektrums photochemisch besonders wirksam, wenn auch die übrigen sichtbaren Strahlen nicht ganz wirkungslos gefunden worden sind.

Nach dem gegenwärtigen Stande unserer Kenntnisse muß man an der Auffassung festhalten, daß die Kohlensäureassimilation in den Pflanzen stets durch den Chlorophyllfarbstoff vermittelt wird, welcher die Überführung der Lichtenergie auf die Reaktionskomponenten bewirkt. Wenn dieser Satz mit Gewißheit nur für grüne Pflanzen behauptet werden kann, bietet es doch keinerlei Schwierigkeit, auch die Kohlensäureassimilation der braunen und roten Algen in Übereinstimmung mit dem erwähnten Prinzip zu deuten. Bei diesen Pflanzen ist nämlich die Farbe komplementär zu den blauen und zuletzt ausschließlich grünen Lichtstrahlen, welche in die Tiefen hinunterdringen, in welchen diese Algen leben. Zweifellos ist es die Aufgabe des Phycophäins und des Phycoerythrins, jene komplementären Lichtstrahlen zu absorbieren. Nun besitzt wenigstens das Phycoerythrin eine ausgeprägte Fluoreszenz (im Orange) und formt das stärker brechbare Licht in weniger brechbares um; es liegt somit die Vorstellung nahe, daß dieser

Farbstoff das grüne Licht in die für die Kohlensäureassimilation durch Chlorophyll notwendige größere Wellenlänge verwandelt. Für diese Hypothese, welche zwar einstweilen unbewiesen, aber der experimentellen Prüfung nicht unzugänglich ist, spricht besonders die sonst schwer verständliche Gegenwart von Chlorophyll in verschieden gefärbten Algenchloroplasten.

In den bekannten Untersuchungen von Engelmann (Bot. Ztg. 39), wie auch in neueren Arbeiten von Josopait (Diss., Basel 1900) und Kohl (1906) könnte man Ausnahmen von dem fundamentalen Satze erblicken, daß eine durch Chlorophyll vermittelte Absorption von Lichtenergie die notwendige Voraussetzung für eine Assimilation und speziell eine Reduktion der Kohlensäure in höheren Pflanzen ist. Auch etiolierte, nicht grüne Pflanzenteile sollten nämlich bis zu einem geringen Grade Assimilationsvermögen besitzen. Indessen bedürfen diese vereinzelten Beobachtungen wohl noch einer systematischen und kritischen Prüfung, bevor ein Urteil über ihre allgemeine Bedeutung abgegeben werden kann.

So sicher wir einesteils wissen, daß die grünen Pflanzen mit Hilfe des Chlorophylls ihren Energiebedarf aus den Sonnenstrahlen decken, ebenso sicher können wir die Natur des stofflichen Umsatzes angeben, soweit wir sie im großen ganzen betrachten. Aus Kohlensäure, d. h. CO_2 und Wasser, baut die assimilierende Pflanze organische, sauerstoffärmere Stoffe auf, wobei der Überschuß an Sauerstoff frei gemacht wird und in molekularer Form als Gas entweicht. Die Raumteile des verbrauchten Kohlendioxyds und des entwickelten Sauerstoffs sind angenähert gleich groß (gewöhnlich findet man Sauerstoff in geringem Überschuß), und in Übereinstimmung hiermit erhält man als erstes faßbares Assimilationsprodukt ein Kohlehydrat. Die Assimilation kann somit schematisch durch folgende Formel dargestellt werden:

$$6\,CO_2 + 6\,H_2O = 6\,H_2CO_3 = C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2.$$

Alle näheren Vorstellungen über den Mechanismus dieser Reaktion, sowohl was die Bindung der Energie als auch die Aufnahme der Kohlensäure in die organische Materie betrifft, gehören noch in das Gebiet der Hypothesen und Vermutungen. Bevor wir über diejenigen Ansichten berichten, welche gegenwärtig am meisten Beachtung verdienen dürften, erscheint es zweckmäßig, uns darüber klar zu werden, in welcher Weise die CO_2-Assimilation von äußeren Faktoren abhängig ist.

Partialdruck der Kohlensäure. Experimentell ist unzweideutig bewiesen worden, daß die in Wasser gelöste Kohlensäuremenge, welche der Pflanze durch Transpirationsströme und Wurzeldruck zugeführt wird, an sich zwar ganz beachtenswert sein kann, trotzdem aber keineswegs das Kohlensäurebedürfnis der grünen Pflanze deckt und gewöhnlich nicht einmal zu den Blattspreiten gelangt. Eine Diffusion der atmosphärischen Kohlensäure durch die Cuticula der Samenpflanzen

kann bei dem geringen Partialdruck des Gases nicht eintreten, und es ist somit so gut wie ausschließlich die durch die Spaltöffnungen der Assimilationsorgane eindringende atmosphärische Kohlensäure, welche zur Verarbeitung gelangt. Da nun das Spaltsystem bei voller Turgeszenz ein außerordentlich wirksames Sieb darstellt, welches auf den freien Gaswechsel kaum irgendwie hemmend einwirken soll (H. T. Brown und Escombe, Phil. Trans. B. **193** [1900]), muß der Kohlensäuredruck in feuchter Luft die Assimilationsgeschwindigkeit direkt nach dem Massenwirkungsgesetz (Teil II, Kap. II) beeinflussen. Dieser Druck ist bekanntlich ziemlich konstant, gleich 0,23 mm Hg, entsprechend einem Gehalt von 0,03 Proz. CO_2. Die Erfahrung zeigt, daß dieser Partialdruck trotz seines geringen Wertes zur vollen Entwickelung der Pflanzen ausreicht, aber andererseits ist derselbe von der Optimalkonzentration noch ziemlich entfernt. Bei künstlicher Steigerung des Kohlensäuredruckes hat man auch einen Zuwachs der Assimilationsgeschwindigkeit nachweisen können (vgl. z. B. Demoussy, C. r. **138**, **139**), welcher allerdings geringer ist, als die direkte Proportionalität erfordert. Indessen macht sich eine derartige Abweichung von den denkbar einfachsten Beziehungen bei fast allen Veränderungen durch äußere Faktoren geltend und findet wohl seine Erklärung darin, daß es so selten gelingt, in einem lebenden Organismus nur eine einzige Reaktion zu beeinflussen. So könnte ja ein vermehrter CO_2-Druck einem mit der Assimilation irgendwie zusammenhängenden Atmungsprozesse wenigstens indirekt schaden. Wird nun in dem zusammengesetzten Phänomen, das wir Kohlensäureassimilation nennen, eine Reaktionsphase, wie etwa die Atmung der Chloroplasten, ungünstig beeinflußt, während andere Phasen befördert werden, so kann man das Auftreten eines Optimaldruckes verstehen bzw. erwarten. In unserem speziellen Falle tritt das Optimum der Assimilation schon bei Drucken auf, welche den normal herrschenden nicht beträchtlich überschreiten. Der optimale Kohlensäuregehalt wechselt nämlich für verschiedene Arten zwischen ungefähr 1 Proz. (*Carpinus betulus*) und 10 Proz.

So fand Kreusler (Landw. Jb. 1885), daß der Partialdruck der Kohlensäure bei künstlicher (elektrischer) Beleuchtung mit 1000 Normalkerzen die Assimilation von *Carpinus betulus* in folgender Weise beeinflußt:

CO_2 in Prozenten	$p_1 : p$	Relative Assimilationsgeschwindigkeit
0,03	1	100
0,06	2	127
0,11	3,5	185
0,22	7	196
0,56	17	209
1,15	35	237 Optimum

wo $p_1 : p$ das Verhältnis des Kohlensäuredruckes zu dem normal in der Atmosphäre herrschenden angibt.

Godlewskis Versuche lieferten folgende Resultate (Arb. bot. Inst. Würzburg 1873):

Glyceria spectabilis:

CO_2 in Prozenten	Assimilationsgeschwindigkeit
3,1	2,10
7,0	4,73
10,4	5,75
13,9	2,27

Interessant ist, daß die Optimalkonzentration der Kohlensäure in gewissen Grenzen wächst, wenn die Beleuchtungsstärke zunimmt (Treboux, Flora **92**; Pantanelli, Jb. wiss. Bot. **39**).

Die submersen Wasserpflanzen holen ihren Kohlensäurevorrat aus dem sie umgebenden Wasser und lassen die Kohlensäure durch die gesamte uncuticularisierte Oberhaut eindiffundieren. Auch hier ist die Optimalkonzentration unter natürlichen Verhältnissen nicht vorhanden, weshalb eine künstliche Steigerung des CO_2-Druckes die Assimilation beschleunigt.

Partialdruck des Sauerstoffs. Auch in Abwesenheit von freiem (gasförmigem) Sauerstoff kann die Kohlensäureassimilation eintreten und, einige Zeit wenigstens, fortschreiten. Indessen entsteht in einer ursprünglich sauerstofffreien Atmosphäre bald zufolge des Assimilationsprozesses selbst ein gewisser Sauerstoffdruck, welcher notwendig ist, wenn die Reaktion längere Zeit ungestört weitergehen soll. Nach einer im Pfefferschen Laboratorium ausgeführten Arbeit von J. I. Liro (Ann. Acad. Sc. fennicae 1908) erklärt sich die Notwendigkeit der Gegenwart von Sauerstoff in der Weise, daß das sogenannte Leukophyll, eine Muttersubstanz des Chlorophylls, zu seiner Neubildung Sauerstoff bedarf. Für die CO_2-Assimilation selbst, ebenso wie für die photochemische Bildung von Chlorophyll aus Leukophyll, soll Sauerstoff ohne Belang sein (vgl. unten).

Wasser ist an der Assimilationsreaktion direkt beteiligt, und die Mengenverhältnisse, in denen es anwesend ist, müssen schon deswegen einen starken Einfluß ausüben. Hierzu kommt noch bei der Mehrzahl der Landpflanzen eine kräftige indirekte Wirkung, indem der Gasaustausch durch die wechselnde Turgeszenz der Schließzellen reguliert wird. Aus diesen beiden Gründen wirkt Trockenheit in hohem Grade hemmend auf die Kohlensäureassimilation. In relativ geringerem Grade leidet bei Wasserarmut der Vorgang bei den Moosen und Flechten; hier ist die Assimilation überhaupt sehr schwach, da die Gase genötigt sind, durch Diffusion die Zellwände zu durchdringen.

Die Temperaturgrenzen der Assimilation liegen sehr verschieden. Bei *Juniperus* ist die Reaktion noch bei — 40° merkbar, bei *Mimosa* liegt das Minimum in der Gegend von + 5°, bei Wasserpflanzen noch höher (*Potamogeton* z. B. assimiliert nicht nennenswert unter + 10°). Über 38° wird die destruktive Einwirkung der Wärme auf die lebende Substanz so groß, daß sie die Neubildung überwiegt und die Temperaturkurve wieder zu sinken beginnt (Frl. Matthaei, Phil. Trans. 1901). Bei 45° hört die Assimilation so gut wie vollständig auf, im Gegensatz zu der mit der Temperatur dann noch zunehmenden Atmung. Der Reingewinn an organischer Substanz, d. h. die algebraische Summe von gleichzeitiger Assimilation und Atmung, ist bei *Prunus laurocerasus* bei 43 und 24° der gleiche. Ein Temperaturkoeffizient der CO_2-Assimilation läßt sich nur schwer bestimmen, da verschiedene Einflüsse sich hier übereinander lagern. Aus Kreuslers Versuchen mit *Prunus laurocerasus* — den ersten, bei welchen die Atmung gebührend berücksichtigt worden ist —, sowie aus Frl. Matthaeis Arbeit (Phil. Trans. B. **197** [1904]) geht hervor, daß die Geschwindigkeit (Menge verarbeiteter CO_2) sich bei einer Temperatursteigerung von 15 bis 40° für je 10° mehr als verdoppelt (A. Kanitz, Z. f. Elektroch. **11**). Dies entspricht ungefähr dem Geschwindigkeitszuwachs bei einfachen organisch-chemischen Reaktionen (vgl. S. 91; siehe auch unten).

Belichtung. Im schwachen Licht steigt die Assimilationsgeschwindigkeit anfangs proportional mit der Lichtstärke in Übereinstimmung mit den Forderungen der Theorie. Beträgt die Lichtintensität, je nach der Pflanzenart, den 0,3- bis 1,5fachen Wert des vollen Sonnenlichtes, so ist damit ein für die unter natürlichen Verhältnissen stattfindende Chlorophylltätigkeit schon schädliche Intensität erreicht, und bereits früher wächst die Assimilationsgeschwindigkeit nur wenig oder gar nicht mit der Lichtstärke. Nach künstlicher Steigerung des Kohlensäuregehalts kann andererseits bei hoher Temperatur die volle Stärke des Sonnenlichtes sogar noch unzulänglich sein, um die maximale Assimilation zu gestatten, wie Blackman und Matthaei (Proc. Roy. Soc. **76**) dargetan haben. Diese Verfasser fanden die Assimilationsgröße im wesentlichen durch folgende drei Faktoren bestimmt: Lichtintensität, Blatttemperatur und Kohlensäuredruck. Es gibt kein Intensitätsoptimum des Lichtes in bezug auf die Assimilation. Jeder der genannten Faktoren kann, falls er im Minimum im Vergleich mit den übrigen vorhanden ist, das Phänomen begrenzen. Wenn das Licht der begrenzende Faktor ist, so bedingen gleiche Lichtintensitäten, die auf gleiche Flächen verschiedener Blätter fallen, gleiche Assimilationsgrößen. Bei hohen Temperaturen sind die Assimilationsmaxima recht verschieden, bei 29,5° kann z. B. *Helianthus* doppelt so viel assimilieren wie *Prunus laurocerasus*. In Übereinstimmung mit der oben angeführten Regel braucht nun *Helianthus* hierzu doppelt so viel Licht wie der Kirschlorbeer. Da andererseits die meisten Blätter bei tiefen Temperaturen ähnliche Assimilationsmaxima aufweisen, so folgt hieraus, daß

verschiedene Blätter sehr ungleiche Bruchteile des Sonnenlichtes bei einer bestimmten Temperatur ausnutzen. Überhaupt ist diese Ausnutzung sehr unvollständig. H. T. Brown u. Escombe (Proc. Roy. Soc. 76) fanden, daß der „ökonomische Koeffizient", d. h. der Bruchteil der Sonnenstrahlung, welcher zur Photosynthese aufgewandt wird, im direkten Sonnenlicht nur 6,5 Proz. beträgt, und daß selbst in diffusem Licht nicht alle zustrahlende Energie verwertet werden kann.

Die Absorptionsstreifen der Chlorophylle in den einzelnen Teilen des Spektrums sind im ersten Bande dieses Buches angegeben worden (S. 193). Wie Lommel bereits 1871 hergeleitet hat, müssen diejenigen Strahlen am kräftigsten assimilieren, welche am vollständigsten absorbiert werden. Den experimentellen Beweis hierfür lieferten Timiriazeff und Reinke, welche die lebhafteste Assimilation zwischen den Linien *B* und *C* fanden. Ein zweites, weniger ausgeprägtes Maximum zeigen gewisse Pflanzen im blauen Feld (*F* bis *G*), wohl zufolge eines Gehaltes an kristallisiertem Chlorophyll (vgl. die Abbildung S. 193 des ersten Teiles).

Zu erwähnen ist ferner, daß die Wellenlänge auch noch in anderer Weise die Assimilation beeinflußt. Rotes Licht erhöht nach Kohl (Beibl. zu Leopoldiana 1895) den Turgor der Schließzellen, was auf einen gesteigerten Sauerstoffdruck in diesen assimilationsfähigen Zellen zurückgeführt worden ist. Diese Wirkung erleichtert somit sekundär den Gasaustausch und die Assimilation im Innern der Spaltöffnungen führenden Organe.

Fremdstoffe, z. B. Kochsalz, überhaupt Na-, K- und andere Ionen, üben einen mehr oder weniger schädlichen Einfluß auf die Assimilation aus, vermutlich indem sie Veränderungen im plasmatischen Stroma erzeugen oder die Chlorophyllsynthese hemmen. Säuren in sehr schwachen Konzentrationen (0,0001-normal) erhöhen indessen die Assimilationsgeschwindigkeit (Treboux, Flora 92); in stärkeren Konzentrationen wirken sie mit Ausnahme von Salicylsäure verzögernd, wie auch die Salze der Schwermetalle, welche im allgemeinen Protoplasmagifte sind. Auch viele physiologisch wirksame Stoffe, welche vielfach zugleich Enzymgifte sind, wie Chinin, Strychnin, Antipyrin und Phenol, hemmen die Assimilation. Einen steigernden Einfluß hat Kegel bei geringen Dosen von Chloroform (0,6 Proz.) und Äther (4 bis 7 Proz.) beobachtet (Justs Jb. 1905).

Ob das Ausgangsmaterial der photochemischen Synthese ausnahmslos aus Kohlendioxyd und Wasser besteht, läßt sich noch nicht mit aller Sicherheit behaupten, ist aber recht wahrscheinlich. Neben der Kohlensäure wäre vor allem an hoch oxydierte organische Stoffe, wie die Pflanzensäuren, zu denken. In der Tat hatte Aubert (Rev. gén. Bot. 1892) die Ansicht ausgesprochen, daß die in Fettpflanzen reichlich auftretenden organischen Säuren, zumal die Äpfelsäure, im Licht einer Spaltung in Zucker und freien Sauerstoff unterliegen. Er stützte sich auf die Tatsache, daß jene Pflanzen im Licht sogar in kohlensäurefreier Luft Kohlenstoff zu assimilieren vermögen, unter Ab-

gabe von gasförmigem Sauerstoff, wie bei der typischen Kohlensäurereduktion. Offenbar geschieht dies auf Kosten der Pflanzensäuren, welche zu gleicher Zeit an Menge abnehmen bzw. verschwinden. Im Dunkeln häufen sich die Säuren als Produkte einer unvollständigen Oxydation organischer Materie (Atmung) wieder an.

Dieses abwechselnde Spiel der Zunahme von Pflanzensäuren im Dunkeln und deren Abnahme im Licht hängt aber wohl nicht, wie Aubert glaubte, mit ihrer direkten Reduktion zusammen. Nach C. Gerber (Inaug.-Diss., Paris 1897) ist der Vorgang folgender. Ganz wie in unreifen Früchten geht die Äpfelsäure in Fettpflanzen sowohl im Licht wie im Dunkeln unter teilweiser Oxydation in Kohlendioxyd und Zucker über. Die Zersetzung erfolgt auch bei niedrigeren Temperaturen (10°). Da der Gasaustausch der Succulenten mit der äußeren Atmosphäre zufolge ihrer Schutzanordnungen gegen Transpiration sehr erschwert ist, spielt diese Kohlensäureproduktion im Innern des Pflanzenkörpers eine ökologisch wichtige Rolle für die Assimilation jener Pflanzen. Wenn die Belichtung gut ist und die Temperatur nicht sehr hoch, so kann in der Tat alles Kohlendioxyd in dem Maße, in welchem es aus den Säuren hervorgeht, der Assimilation unmittelbar anheimfallen; die Pflanze gibt dann nur Sauerstoff und kein Kohlendioxyd ab. Durch Steigerung der Temperatur und Schwächung des Lichtes kann aber die Atmung gegenüber der CO_2-Assimilation so stark gesteigert werden, daß nur Kohlendioxyd aus der Fettpflanze entweicht.

Auf Grund dieser Auffassung ist ferner leicht einzusehen, warum die Acidität der Succulenten im Laufe des Tages abnimmt und gegen Abend verschwinden kann (vgl. de Vries, Bot. Ztg. 42), in der Nacht aber wiederkehrt. Die Zersetzung der Säuren findet nämlich nicht ohne Mitwirkung von Sauerstoff statt (Gerber, l. c., S. 153). Da dieser Stoff bei der täglichen Assimilation entsteht und nicht gerade schnell entweichen kann, befördert er den oxydativen Zerfall der Säuren. Während der Nacht ist die Sauerstoffzufuhr stark herabgesetzt, weshalb bei der Atmung gebildete Pflanzensäuren nur sehr langsam weiter verarbeitet werden können.

Immerhin hält Treboux (Bot. Ber. 23) eine wenigstens zum Teil direkte Assimilation der Pflanzensäuren in Fettpflanzen, d. h. ihre Verarbeitung zu Zucker, nicht für ausgeschlossen in Anbetracht der Tatsache, daß diese Säuren sogar im Dunkeln vielen niederen grünen Organismen als Kohlenstoffquelle dienen können (vgl. unten, S. 127). Eine Entscheidung über die speziellere Rolle der Pflanzensäuren bei der Photosynthese läßt sich wohl zurzeit noch nicht bringen. Jedenfalls steht es fest, daß die Äpfelsäure, welche für die Succulenten maßgebend ist, im Licht unter CO_2-Bildung auch in reinen Lösungen zerfällt (vgl. A. Mayer, Landw. Vers.-St. 51).

Warburg hat eine Zersetzung von künstlich dargereichter Äpfelsäure in der Konzentration 1,5 Prom. bei *Bryophyllum* konstatiert (Unt. bot. Inst. Tübingen 2).

Noch weniger als die Pflanzensäuren scheint Kohlenoxyd von den Pflanzen assimiliert werden zu können. Nach Just und allen älteren Forschern ist das Kohlenoxyd völlig unbrauchbar. Bottomley und Jackson wollen aber auch positive Resultate gewonnen haben (Proc. Roy. Soc. 72). Demnach wäre die Frage noch als offen anzusehen; jedenfalls handelt es sich nur um geringe Mengen des Gases, welches in größeren Quantitäten stark giftig wirkt (Richards und Mac Dougal, Bull. Torrey Bot. Club 31).

Recht geeignet, Kohlensäure bei dem Assimilationsprozesse ersetzen zu können, scheint die Ameisensäure. Usher und Priestley gaben an, daß dargereichte Ameisensäure durch das Chlorophyll assimiliert werden könne und auch ein normales Zwischenprodukt bei der Kohlensäureassimilation im Pflanzenkörper sei. Wir kommen bald auf diese Untersuchungen zurück.

Trennen wir von der eigentlichen Kohlensäureassimilation, also von der lichtempfindlichen Reduktion des Kohlendioxyds zunächst die Kondensationen, welche zur Stärkebildung führen, so bleiben folgende Fragen zu behandeln:

1. Welche Rolle spielt einerseits das Chlorophyll, andererseits das Stroma der Chloroplasten bei der Reduktion?
2. Welches ist das erste Reduktionsprodukt, und welche Zwischenstadien werden eventuell durchlaufen, bis die Kondensationen (Zucker- bzw. Stärkebildung) eintreten?

1. Man kann, wie bereits erwähnt, nicht umhin, die wesentliche Aufgabe des Chlorophylls in der Absorption der für den Assimilationsprozeß absolut notwendigen Strahlenenergie zu erblicken[1]). Hierfür sprechen in erster Linie die oben angeführten quantitativen Beziehungen zwischen absorbierter Strahlung und Assimilation. Es liegt dann nahe, die Wirksamkeit des Chlorophylls als einen Spezialfall des allgemeinen Phänomens zu betrachten, welches wir optische Sensibilisation nennen (siehe S. 96), und mehrere Forscher haben aus mehr oder weniger stichhaltigen Gründen das Chlorophyll als einen Sensibilisator aufgefaßt (Becquerel, Timiriazeff, C. r. **96**, **102**, **109**). Der Farbstoff zeigt jedenfalls die Lichtempfindlichkeit, welche Sensibilisatoren im allgemeinen auszeichnen. Diese Auffassung wird wohl durch keine Tatsachen widerlegt; wenn wir uns ihr anschließen, so muß jedoch zugleich hervorgehoben werden, daß die Natur der Sensibilisationserscheinungen noch bei weitem nicht klar ist; wenn wir also das Chlorophyll als einen Sensibilisator bezeichnen, so gewinnen wir einstweilen dadurch noch keine konkretere Vorstellung von dessen Wirkungsweise. Insbesondere ist man darüber im unklaren, ob und in welchem Grade der Sensibili-

[1]) Engelmanns und Josopaits (S. 110) referierte Beobachtungen können im großen Ganzen doch nie die Gültigkeit dieser Behauptung beeinflussen.

sator, hier speziell das Chlorophyll, chemisch mit dem Stoffe reagiert, dessen Reaktion er beschleunigt; mit anderen Worten, ob die Kohlensäure vor ihrer Reduktion eine Verbindung mit dem Chlorophyll eingeht. Eigene Versuche haben es dem Verfasser wahrscheinlich gemacht, daß auch die sogenannten optischen Sensibilisatoren eine photochemische Reaktion in dem Maße beschleunigen, in welchem sie selbst im Lichte verändert werden.

Können wir also nicht angeben, nach welcher Reaktion die Kohlensäure in den Pflanzen tatsächlich reduziert wird, so können wir die andere Frage aufwerfen:

Welche Reaktionen sind chemisch denkbar für den Übergang zwischen Kohlensäure und den einfachsten, wirklich nachgewiesenen Assimilationsprodukten?

Da die eigentliche CO_2-Assimilation in ihrer Gesamtheit ein Reduktionsprozeß sein muß, so ist zuerst zu erwägen, welche Möglichkeiten wir besitzen, Kohlensäure zu reduzieren. Wir können uns dabei auf Verhältnisse beschränken, welche sich von den in Pflanzen herrschenden nicht allzu weit entfernen.

Die Reduktion durch Elektrolyse führt zur Ameisensäure. Diese Säure kann, wie Fenton gezeigt hat (J. Chem. Soc. **91**), durch Magnesium weiter zu Formaldehyd reduziert werden. Noch interessanter ist Fentons neuester Befund, daß Kohlensäure in wässeriger Lösung durch Magnesium anscheinend direkt zu Formaldehyd reduziert wird; wendet man Ammoniumcarbonat an, so entstehen erhebliche Mengen von Hexamethylentetramin durch Kondensation zwischen Formaldehyd und Ammoniak (Trans. chem. Soc. **91** [1907]). Vielleicht wirkt das Chlorophyll in ähnlicher Weise sauerstoffentziehend zufolge seiner Natur als Organometallverbindung, und zwar als Organomagnesiumverbindung.

Da die natürliche Assimilation mit aller Sicherheit ein photochemischer Prozeß ist, müssen wir versuchen, die künstliche Kohlensäurereduktion unter Zufuhr von Strahlung auszuführen. Der erste, welcher geglaubt hat, eine rein photochemische Reduktion der Kohlensäure zu Formaldehyd durchgeführt zu haben, war A. Bach (C. r. **116**). Er wollte diese Reduktion in einer belichteten Lösung von Uranylnitrat oder Uranylacetat nachgewiesen haben. Indessen konnte Verfasser bei einer näheren Prüfung der Bachschen Angaben zeigen, daß die eintretende Reduktion der Uranylsalze in keinem Zusammenhange mit der gleichzeitig anwesenden Kohlensäure steht (Chem. Ber. 37, 3411), ein Ergebnis, welches später sowohl von Bach selbst als auch von Usher und Priestley bestätigt wurde.

Ältere Beobachtungen von Berthelot, daß sich reduzierende Produkte aus Kohlensäure und Wasserstoff, sowie aus Kohlenoxyd durch Einwirkung sogenannter dunkler oder stiller Entladungen bilden, veranlaßten neuerdings W. Löb, diese Reduktionsreaktionen näher zu studieren (Z. f. Elektroch. **12**). Stille Entladungen sind ein in physikalischer

Hinsicht kompliziertes Phänomen, bei welchem u. a. ultraviolette Strahlen entstehen. Löb erhielt nach Einwirkung solcher Entladungen auf Kohlensäure reduzierende Stoffe, allerdings in sehr geringer Menge, und gleichzeitig Kohlenoxyd, Sauerstoff, Hydroperoxyd und Ameisensäure.

Ein starker Induktionsstrom bildete innerhalb 8 Stunden aus 188,2 ccm CO_2 ein Produkt, welches 0,75 ccm 0,1-norm. Jodlösung reduzierte. Nimmt man mit Löb an, daß diese Reduktion wirklich von Formaldehyd herrührt, so entspricht dies einer Menge von 0,0011 g des Aldehyds.

Ließ Löb dagegen die Entladung auf eine Mischung von feuchtem Kohlendioxyd und Wasserstoff oder von feuchtem Kohlenoxyd und Wasserstoff einwirken, so reduzierten die Produkte etwas größere Quantitäten Jodlösung, und kleine Mengen Glycolaldehyd konnten als Osazon isoliert werden.

Löb stellt sich die Reduktion folgendermaßen vor:

1. $2\,CO_2 = 2\,CO + O_2$
2. $CO + H_2O = CO_2 + H_2$
3. $CO + H_2 = HCOH$

Die Kenntnis des Gleichgewichtes zwischen Kohlensäure, Sauerstoff, Formaldehyd und Wasser ist zweifellos von chemischem Interesse, und Löbs Untersuchung bezeichnet einen bemerkenswerten Beitrag dazu. In Hinsicht auf die Reduktion der Kohlensäure in Pflanzen, welche unter ganz anderen Bedingungen verläuft, liefert dieselbe jedoch keine Anhaltspunkte, und was im besonderen Löbs Auffassung von der Entstehung des Formaldehyds betrifft, so haben Stutzer und Just gezeigt, daß eine Mischung von Kohlenoxyd und Wasserstoff als Ausgangsmaterial für die Kohlenstoffassimilation der Pflanzen unanwendbar ist.

Am nächsten scheint der Versuch zu liegen, eine photochemische Reduktion der Kohlensäure unter Vermittelung von Chlorophyll in getöteten Pflanzen oder außerhalb des Pflanzenkörpers durchzuführen. Indessen sind derartige Arbeiten wegen der Labilität des Chlorophylls im Licht und wegen der immer noch herrschenden Ungewißheit in bezug auf die Veränderungen, welche dieser Farbstoff unter den Versuchsbedingungen erleiden kann, jedenfalls von sehr delikater Art. In der Tat sind auch alle bisher in dieser Richtung angeführten Versuche gescheitert. An diesem Urteil ändern auch die Publikationen von Usher und Priestley (Proc. Roy. Soc. 77, 78 [1906]) nichts, welche vor kurzer Zeit ein gewisses Aufsehen erregt haben. Diese Forscher untersuchten zuerst die photolytische Reduktion durch grüne, in siedendem Wasser getötete Pflanzen und gaben an, dabei eine Bildung von Formaldehyd beobachtet zu haben, welchen sie teils als Anhydroformaldehydanilin, teils in Form von Tetrabromhexamethylentetramin nachwiesen. Die Umsetzung hörte indessen bald auf zufolge einer Entfärbung des Chlorophylls; diese Entfärbung schreiben die Verfasser im Sinne der Bach-schen Hypothese einer gleichzeitig mit der Formaldehydbildung stattfindenden Bildung von Hydroperoxyd zu. Daß auch in chloroformierten grünen Pflanzen Formaldehyd gebildet und das Chlorophyll zerstört wird, soll durch eine Vergiftung verursacht sein, welche die Hydroperoxyd

spaltende Katalase durch den Aldehyd erleidet. In einer späteren Versuchsserie (l. c. 78) wollen Usher und Priestley dieselbe photochemische Reduktion von Kohlensäure zu Formaldehyd unter Einfluß von Chlorophyll in beliebigen künstlichen Medien außerhalb der Pflanze beobachtet haben, und führen als besonders beweisend eine angebliche Sauerstoffentwickelung in geschlossenen, Kohlensäure in Kontakt mit chlorophyllbepinselten Gelatineplatten nebst etwas Katalase enthaltenden Röhren an.

Die weitgehenden Schlüsse, welche Usher und Priestley aus ihren Versuchen ziehen, sollen jedoch hier nicht wiedergegeben werden, da sie offenbar noch nicht genügend begründet worden sind. In einer Kritik der besprochenen Untersuchungen hat auch A. Ewart (Proc. Roy. Soc. 80) ernste Bedenken gegen die Beweisführung der beiden ersteren Verfasser hervorgebracht. Ewart konnte zwar die Bildung von kleineren Mengen eines Aldehyds — möglicherweise Formaldehyd — in früher aldehydfreien, durch Chloroform, Äther oder Hitze getöteten Blättern von *Vallisneria* an der Sonne konstatieren, aber diese Reaktion erwies sich als unabhängig von der Gegenwart von Kohlensäure und hatte also nichts mit einer photolytischen Reduktion der letzteren zu tun. Vielmehr dürfte das Chlorophyll selbst bei seiner Zersetzung am Licht jenen Aldehyd geben. Ewart hebt ferner hervor, daß zur Bleichung des Chlorophylls kein Hydroperoxyd notwendig ist; letztere Verbindung geht auch vielen Zellen mit Sicherheit ab (siehe Pfeffers Physiologie). Endlich konnte Ewart eine merkbare Sauerstoffbildung im künstlichen photochemischen System nie beobachten.

Eine extracellulare Photosynthese aus Kohlensäure ist demnach noch nicht ausgeführt worden. Einige vom Verfasser selbst angestellte Versuche (H. 59) gaben ebenfalls nur negative Resultate.

Vom chemischen Gesichtspunkt erscheint es wohl möglich, daß die an und für sich schwer reduzierbare Kohlensäure in Zusammenhang mit einem größeren Molekularkomplex, wie Chlorophyll oder Protoplasmaproteïnen, der Reduktion leichter zugänglich wird. Daß besonders ein an aktiven Atomgruppen so reicher Stoff wie Chlorophyll imstande ist, Kohlensäure in sich aufzunehmen, muß von vornherein als recht wahrscheinlich bezeichnet werden, und kein Geringerer als Emil Fischer hat sich für die Auffassung ausgesprochen, daß die Kohlensäure erst nach ihrer Bindung an das Chlorophyll zu einer Aldehydgruppe reduziert wird.

In erster Linie wird man hierbei an eine solche Bindung des Kohlendioxyds denken, wie sie in der Carbaminsäure, $NH_2.CO.OH$, vorliegt (Pfeffer). Bestimmte chemische Anhaltspunkte in bezug auf eine Bindung zwischen Kohlensäure und Chlorophyll besitzt man noch nicht, dagegen hat Siegfried (H. 44, 54) Versuche angestellt, welche zeigen sollen, daß CO_2 sich organisch an Aminosäuren binden läßt.

Zu einer stark abgekühlten, gesättigten wässerigen Lösung einer Aminosäure setzt man von Zeit zu Zeit Kalkmilch und leitet in den Zwischenzeiten

Kohlensäure ein, bis alles in Lösung gegangen ist. Schließlich fällt man mit viel kaltem Alkohol und erhält ein Produkt, welches von SIEGFRIED als Salz einer Aminodicarbonsäure aufgefaßt wird. Streng bewiesen ist die Richtigkeit dieser Deutung wohl nicht, denn es ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, daß eine einfache Salzbildung vorliegt nach der Formel

$$CO_2 . R . NH_3 . O . CO_2 . Ca.$$

Andererseits kann wohl zugegeben werden, daß eine Reaktion der Art, wie SIEGFRIED sie bei seinen Versuchen vermutet, die Kohlensäureassimilation einleiten könnte.

Biologische Anhaltspunkte für eine primäre organische Bindung der Kohlensäure, etwa im Sinne der SIEGFRIEDschen Reaktion, haben bis jetzt nicht geliefert werden können. Allerdings ist die Mehrzahl der botanischen Forscher der Meinung, daß die Kohlensäureassimilation untrennbar an das Stroma der Chloroplasten geknüpft sei (siehe z. B. CZAPEK, Biochemie I, S. 448, und KOHL, Bot. Ber. 24, 40). Eine abweichende Deutung der tatsächlichen Ergebnisse ist indessen keineswegs ausgeschlossen. Man hat beobachtet, daß die Assimilation zeitweise gelähmt wird oder ganz und gar aufhört, einerseits nach der Einwirkung vieler Reizmittel und Gifte, z. B. von Äther oder von verdünnten Säuren und Alkalien auf die Chloroplasten, andererseits nach stärkerer Erwärmung, Plasmolyse usw. Wenigstens in einem Teil der Fälle verbleiben die Chlorophyllpigmente sicher unverändert, und die Schädigung trifft offenbar das Protoplasma. Aus diesem Umstand allein darf aber nicht der Schluß gezogen werden, daß der photosynthetische Prozeß selbst, also die Reduktion der Kohlensäure, an das plasmatische Stroma gebunden ist, denn a priori ist es ja ebenso denkbar, daß das Stroma nur mittelbar an dem reversiblen Assimilationsprozeß beteiligt ist, indem es für die stetige Fortschaffung bzw. Verarbeitung der primären photolytischen Produkte sorgt (vgl. Teil II, Kap. II, S. 17).

USHER und PRIESTLEY (l. c.) glaubten, die von der Chlorophylltätigkeit zu unterscheidende Rolle des Stromas dahin präzisieren zu können, daß die Proteïne des Stromas die Zuckerkondensation durchführen, mit der eigentlichen photochemischen Reduktion aber nichts zu tun haben.

Die Aufgabe, ein einheitlich fungierendes System von Reaktionen zwischen den labilen Bestandteilen der Chloroplasten im Gang zu halten, bietet jedenfalls so große experimentelle Schwierigkeiten, daß es nicht verwundern kann, wenn dieselbe bis jetzt nur von der lebenden Pflanze gelöst worden ist.

Wollen wir das Gesagte zusammenfassen, so kommen wir auf den oben ausgesprochenen Satz zurück, daß biologische Beweise für die primäre Bindung der zu reduzierenden Kohlensäure an die plasmatischen Grundsubstanzen oder Pigmente oder sonstigen Bestandteile der Chloroplasten nicht vorliegen. Dagegen liefert die physikalische Chemie einen schwerwiegenden Grund für die Annahme einer solchen Bindung, indem

daraus die optische Aktivität der Assimilationsprodukte abgeleitet werden kann. Wir werden auf diesen Gegenstand weiter unten zurückkommen.

2. Bekanntlich hat v. Baeyer 1870 die Hypothese ausgesprochen, daß Formaldehyd das erste Assimilationsprodukt in den Pflanzen bildet, und daß Zucker (Glucose) hieraus durch eine Serie von Kondensationen entsteht. Auch wenn man annimmt, daß die Reduktion zu Aldehyd nicht die freie Kohlensäure trifft, und daß die Kondensation nicht von dem freien Formaldehyd ausgeht (vgl. oben), so kann man doch im Prinzip an Baeyers Hypothese festhalten, d. h. es bleibt noch immer wahrscheinlich, daß die Zuckerbildung durch Verkettung zwischen Aldehydresten vor sich geht und daß hierauf Kohlehydrate, wenn sie eine gewisse Größe erreicht haben, sich von ihrem organischen Mutterkomplex abtrennen.

Gegen eine Zuckerkondensation zwischen lauter freien Aldehydmolekülen, auch für den Fall, daß solche wirklich primär entstehen, spricht vor allem der Umstand, daß alle natürlichen Zuckerarten optisch aktiv sind. Wir haben im vorigen Teil dieses Buches dargetan, wie sich die Entstehung aktiver Substanzen ungezwungen aus der Beteiligung aktiver Moleküle an ihrer Synthese erklären läßt (asymmetrische Synthese, vgl. S. 103; siehe auch E. Fischer, Chem. Ber. 27). Indessen sei auch hier wieder darauf hingewiesen, daß bereits eine sehr lockere Bindung, wie sie oft zwischen Katalysator und Substrat eintritt, genügt, um ein aktives Produkt zu erzeugen.

Welchen Umständen verdankt nun die v. Baeyersche Hypothese ihre vor fast 40 Jahren gewonnene Anerkennung?

Erstens wohl dem Erfolg, von welchem viele Versuche, Zuckerarten auf künstlichem Wege aus Formaldehyd darzustellen, begleitet worden sind. Besonders hervorzuheben ist, daß die Verkettung von Formaldehydmolekülen in wechselnder Zahl mit sehr einfachen Katalysatoren, und zwar schwachen Basen gelingt, welche im Organismus sehr wohl wirksam sein können. An folgende Beispiele sei hier erinnert:

1. 2 Moleküle Formaldehyd liefern Glycolaldehyd (H. und A. Euler, Chem. Ber. 38):

$$2\,HCH:O = CH_2.OH.CH:O.$$

2. 1 Molekül Glycolaldehyd und 1 Molekül Dioxyaceton liefern dl-Arabinoketose:

$$CH_2OH.CH:O + CH_2OH.CO.CH_2OH = CH_2OH.CHOH.CHOH.CO.CH_2OH.$$

3. 1 Molekül Glycerinaldehyd und 1 Molekül Dioxyaceton geben dl-Fructose (E. Fischer; O. Loew):

$$CH_2OH.CHOH.CH:O + CH_2OH.CO.CH_2OH = CH_2OH(CHOH)_3.CO.CH_2OH.$$

Bei der natürlichen Kondensation kann man annehmen, daß die an ein optisch aktives Radikal R (Chlorophyll oder Eiweiß) gebundene Aldehydgruppe in ganz analoger Weise der Aldolkondensation mit einem anderen Aldehydmolekül unterliegt:

$$R.CH:O + H.CH:O = R.CHOH.CHO \text{ usw.}$$

Nach Usher und Priestley sollte auch die Kondensation des Formaldehyds in den Pflanzen von der Mitwirkung gewisser organischer Moleküle abhängig sein, und zwar von den Proteïnen des Chloroplastenstromas, was jedoch noch zu bestätigen bleibt. Wir werden später noch einem Fall begegnen, wo es wahrscheinlich ist, daß Formaldehyd, an andere Moleküle gebunden, Aldolkondensationen (zu Inosit) unterliegt (siehe S. 147).

Wenn v. Baeyers Hypothese zutrifft, so genügt es jedoch nicht, allgemein die chemische Durchführbarkeit von Zuckersynthesen aus Formaldehyd darzutun, sondern es muß sich auch der Beweis erbringen lassen, daß Formaldehyd im grünen Pflanzenkörper überhaupt vorkommt, bzw. gebildet wird, und ferner, daß er hier tatsächlich den genannten Aldolkondensationen unterliegt. Vor allen hat sich Pollacci bemüht, den Formaldehyd in Pflanzen nachzuweisen (s. Teil I, S. 10). Daß es sich nur um geringe Aldehydmengen handeln kann, geht schon aus der Tatsache hervor, daß die Pflanzen den Aldehyd nur in sehr großer Verdünnung ertragen, und der Nachweis wird um so schwieriger, als leicht Verwechslungen mit anderen Aldehyden vorkommen können. Ob übrigens Pollaccis positive Resultate eindeutig sind oder nicht, hat für unsere Frage wenig Bedeutung, denn die geringen Mengen von eventuell entstehendem Formaldehyd können ja in ungefähr dem Maß verbraucht werden, in welchem sie entstehen, und sich somit dem analytischen Nachweis entziehen.

Wichtiger ist es dagegen, zu ermitteln, ob die Pflanzen befähigt sind, von außen dargebotenen Formaldehyd in genügender Verdünnung auf Zucker oder Stärke zu verarbeiten; der experimentelle Beweis hierfür konnte jedoch trotz daraufhin gerichteter Versuche bis auf allerletzte Zeit nicht geliefert werden (Treboux, siehe S. 124). Demnach wäre v. Baeyers Hypothese noch nicht fester begründet als diejenige Siegfrieds. Indessen gibt Bokorny (Pflügers Arch. **125** [1908]) ganz neuerdings an, daß Spirogyren sogar aus freiem Formaldehyd und aus Natriumoxymethylsulfonat (aus letzterem im Dunkeln) Stärke bilden können. Eine endgültige Entscheidung zwischen den sich widersprechenden Angaben bleibt also abzuwarten.

Außer Formaldehyd und Aminocarbonsäuren könnten noch sauerstoffreiche Carbonsäuren, und zwar in erster Linie Oxalsäure, als eventuelles erstes Assimilationsprodukt in Betracht kommen. Diese schon von Liebig verfochtene Idee ist in jüngster Zeit von E. Baur (Z. f. physik. Ch. **63**) wieder aufgenommen worden, der auf Grund energetischer Erwägungen auf die Möglichkeit einer primären Reduktion der Kohlensäure zu Oxalsäure hinweist. Da letztere Säure ein überaus häufiges Pflanzenprodukt ist, verdient es geprüft zu werden, ob sie wirklich jemals im Pflanzenkörper auf diesem Wege gebildet werden kann. Die Antwort auf diese Frage wollen wir bei den Fettpflanzen suchen, wo Pflanzensäuren bekanntlich in größeren Mengen auftreten, unter anderen Oxalsäure (bei *Mesembryanthemum*), und wo ihre Bildung

und ihr Verschwinden durch DE VRIES, MAYER, KRAUS, WARBURG, AUBERT u. a. genau verfolgt worden ist. Bekanntlich hat sich dabei allgemein herausgestellt, daß die Acidität der Succulenten am Tageslicht allmählich verschwindet und gegen Abend völlig aufgehoben werden kann, nachts aber wiederkehrt. Mit der Annahme einer photochemischen Säurebildung aus Kohlensäure lassen sich diese Tatsachen offenbar nicht vereinbaren; vielmehr stehen sie im besten Einklang mit der Auffassung, daß die Succulentensäuren intermediäre Dissimilationsprodukte sind, wie im Kap. IV näher ausgeführt wird.

Das erste sichtbare Zeichen für das Eintreten der Assimilation besteht meist in der Ablagerung von Stärke in den Chloroplasten. Daß sich Stärke hierbei aus löslichen niederen Kohlehydraten, eventuell Formaldehyd durch sekundäre Reaktionen bildet, kann nicht bezweifelt werden. Zahlreiche Pflanzen bilden unter normalen Verhältnissen überhaupt nie Stärkekörner in ihren Chloroplasten. Bei mehreren von diesen ist es trotzdem gelungen, eine Stärkeproduktion in den Chlorophyllkörnern hervorzurufen, entweder durch Kultur in Zuckerlösungen, z. B. bei *Iris* nach SCHIMPER, oder durch Steigerung des Kohlensäuregehaltes der Atmosphäre, wodurch eine lebhaftere Assimilation bewirkt wird (S. 111). Solche Versuche sind mit *Musa* von GODLEWSKI und mit *Iris* von SCHIMPER ausgeführt worden. Selbst im Dunkeln kann man durch Zuckerkultur eine Stärkebildung in den Chloroplasten hervorrufen (BOEHM, Bot. Ztg. 41), was als ein vollständiges Seitenstück zu der Stärkeabsonderung durch Leukoplasten in Speicherungsorganen usw. anzusehen ist. Überall ist die Stärkebildung eine — allerdings mit der Pflanzenart und auch mit der Jahreszeit (Temperatur) veränderliche — Funktion der Konzentration anwesender löslicher Kohlehydrate, und in Übereinstimmung hiermit verschwindet andererseits die Stärke, sobald die Zuckerkonzentration durch Wasseraufnahme oder durch Diffusion genügend gesunken ist.

Daß die Stärkebildung im Innern der Chloroplasten ein reiner Kondensationsprozeß ist, beweisen zahlreiche Kulturversuche nicht bloß mit Zuckerarten, sondern auch mit anderen Stoffen. An Zuckerarten werden von etiolierten Kartoffelkeimen besonders Glucose und Fructose, aber auch Mannose, Galactose, Saccharose und Maltose aufgenommen und verarbeitet. Als Material für die Stärkesynthese dienen bei Arten, welche normal Zuckeralkohole enthalten, auch diese Stoffe, so Mannit bei den Oleaceen und Dulcit in *Ligustrum* und *Cheiranthus*, ferner auch Glycerin. Dagegen muß die Verwendbarkeit von Formaldehyd noch als unbewiesen gelten. BOKORNY fand 1897, daß Spirogyren, welche in einer Formaldehydnatriumsulfitlösung und in einer Methylallösung [ein Methylacetal des Formaldehyds von der Zusammensetzung $H.CH(OCH_3)_2$] wuchsen, allerdings nur im Licht, Stärke bildeten. Die beiden genannten Verbindungen spalten leicht in geringer

Menge Formaldehyd ab. Nach Treboux (Flora **92**) ertragen die Pflanzen eine Konzentration von 0,0005 Proz. freiem Formaldehyd, bilden aber hieraus weder im Dunkeln noch im Licht Stärke. Man wird also vermuten, daß die von Bokorny erzielte Stärkebildung nicht auf Kosten des Formaldehyds eintrat, sondern durch eine geringfügige Kohlensäureassimilation hervorgerufen wurde; vgl. jedoch Bokornys S. 122 erwähnten neuesten Ergebnisse (Pflügers Arch. **125**).

Bildet aber dennoch das Formaldehyd das erste oder eines der ersten Produkte der pflanzlichen Photosynthese, so läßt sich schwerlich annehmen, daß stets Traubenzucker dasjenige Kohlehydrat ist, welches zuerst abgespalten wird, mit anderen Worten, daß die am Eiweißmolekül herauswachsende Kohlenstoffkette stets gerade auf diesem Stadium abgestoßen wird, sondern man wird erwarten, daß die Konzentrationsverhältnisse in erster Linie bestimmen, wie weit der Aufbau direkt fortschreitet. Ferner müssen wohl allerdings bis jetzt unerforschte Konzentrationsunterschiede die späteren Zuckerkondensationen zu höheren Zuckerarten und Stärke beeinflussen, auch wenn sie in dieser Hinsicht nicht allein bestimmend sind. Ein gewisser Einfluß könnte auch den Variationen des Gehaltes und der Wirkungskraft von daran beteiligten Enzymen zugeschrieben werden. — Als Beispiele kräftiger Stärkeproduzenten seien die Blätter der Kartoffel- und Tabakpflanzen angeführt. Stärke fehlt dagegen stets in den Blättern der *Allium*-Arten; diese und andere Zuckerblätter assimilieren in der Tat schwächer als die meisten Stärkeblätter (Arno Müller, Jb. wiss. Bot. **40**). Näheres über die Beziehungen zwischen Zucker und Stärke im Kap. VII.

Kann man sich also nicht unbedingt der Hypothese von Schimper anschließen, daß Traubenzucker normal stets das primäre Kondensationsprodukt bildet — wenn auch dies tatsächlich in den meisten Fällen zutrifft — so müssen natürlich in noch viel höherem Grade die Annahmen derjenigen Forscher mit Vorbehalt angeführt werden, welche dem Rohrzucker und anderen Kohlehydraten eine ähnliche Rolle zuschreiben.

Nach Brown und Morris, Lindet u. a. tritt Rohrzucker in den Rübenblättern als direktes Assimilationsprodukt auf. Indessen hat eine genauere Nachprüfung von Strakosch (Wiener Sitz.-Ber. **116**) gezeigt, daß Rohrzucker nicht im Mesophyll, sondern nur in den Blattnerven vorkommt. Aus diesen und anderen Gründen wird geschlossen, daß die Saccharose aus im Mesophyll gebildeter Glucose und dessen Isomerisationsprodukt Fructose in den Leitungsbahnen synthetisiert wird und als solches in die Wurzel hereinwandert.

Für die Entstehung des Chlorophyllfarbstoffes sind in mancher Hinsicht andere äußere Bedingungen erforderlich als für seine assimilatorische Tätigkeit. Besonders ist hervorzuheben, daß die Gegenwart von Sauerstoff und von Eisen unumgänglich notwendig ist; eine Tatsache, welche dafür spricht, daß zur Synthese des Farbstoffes in irgend einem Stadium eine Oxydation erforderlich ist. Daß aber nicht

das letzte Stadium mit einer Oxydation verknüpft ist, wie man wohl früher geglaubt hat, folgert Liro in einer neuerdings erschienenen Arbeit aus seinen spektroskopischen Beobachtungen (Ann. Acad. Scient. fennicae, Helsingfors 1908). Nach ihm ist nämlich das schließliche Ergrünen eine rein photochemische Umwandlung oder Spaltung, welche unabhängig von Sauerstoff und Eisen verläuft. Diese Stoffe müssen also ihre Rolle in einem früheren Stadium spielen und zwar bei der Ausbildung des Leukophylls, wie Liro eine allerdings an sich noch vollständig unbekannte Muttersubstanz des Farbstoffes nennt.

Zum chemischen Verständnis des Vorganges ist daran zu erinnern, daß Eisen im allgemeinen einen kräftigen Oxydationskatalysator darstellt. Ganz unklar ist noch, weshalb die Chlorophyllbildung in einigen bekannten Ausnahmefällen unabhängig von der Belichtung ist (Keimlinge der Koniferen, gewisse Farnprothallien und besonders niedere grüne Pflanzenformen, wie viele Algen, vgl. K. Bittner, Bot. Zbl. 1906).

Eine ab und zu wiederkehrende Vorstellung, daß Caroten eine Muttersubstanz des Chlorophylls ist, kann höchstens teilweise richtig sein, da das Caroten keinen Stickstoff enthält, während die chromophore Gruppe des Chlorophylls ein Pyrrolderivat ist. Aus chemischen Gründen kann man an einen Zusammenhang zwischen Caroten und Chlorophyll nur insofern denken, als eine Komponente des Chlorophylls, der Alkohol Phytol, $C_{20}H_{40}O$, vielleicht zum Caroten, $C_{40}H_{56}$, in genetischer Beziehung steht. Diesen Gedanken hat zuerst Willstätter geäußert.

Die biologische Bedeutung des Carotens ist einerseits noch ein vollständiges Rätsel, andererseits ein ebenso lockendes wie wichtiges Problem, da es sich hier um einen Farbstoff handelt, welcher sowohl seiner Menge wie seiner Verbreitung nach dem Chlorophyll an die Seite gestellt werden kann. Zunächst und vor allem ist sein regelmäßiges Vorkommen in den Chloroplasten von Interesse. Vermöge ihres Carotengehaltes absorbieren diese Organe bei klarem Wetter und diffuser Belichtung von blauem Himmel ebenso viel strahlende Energie in der blauen Hälfte des Spektrums, wie durch das Chlorophyll in der gelben. Die einander ergänzenden Absorptionsfähigkeiten des Chlorophylls und Carotens ermöglichen eine sehr umfassende Ausnutzung der zur Verfügung stehenden Lichtenergie. In welcher Weise die von Caroten absorbierte Lichtenergie verwendet wird, hat bisher nicht entschieden werden können. Denn Kohls Annahme, daß Caroten als Enzymschutz fungiere, weil es die chemisch wirksamsten (schädlichsten) Strahlen neutralisiert, muß einstweilen als reine Vermutung gelten.

Eine in gewissem Grade chemisch begründete Hypothese, welche von Arnaud herstammt und von Willstätter wieder aufgenommen wurde, erteilt dem Caroten eine Rolle bei der Atmung, und zwar deswegen, weil dieser Kohlenwasserstoff, welcher in hohem Grade ungesättigt ist, begierig Sauerstoff aufnimmt (bis zu 34 Proz. bei gewöhnlichem Druck) und somit sehr wohl als Sauerstoffüberträger wirken kann. Die Hypothese kann dahin erweitert werden, daß das Caroten durch seine

Fähigkeit, freien Sauerstoff zu binden, in intimer Wechselwirkung mit dem Chlorophyll steht, daß es mit anderen Worten die Assimilation befördert, indem es den Sauerstoffdruck im assimilierenden Medium der Chloroplasten auf einem niederen Niveau hält. Im Herbst wird Caroten aus seinen Oxydationsprodukten wahrscheinlich nicht mehr mit der gleichen Lebhaftigkeit wie im Sommer regeneriert, weshalb der Sauerstoff nicht so schnell wie sonst entfernt wird, sondern durch seine Gegenwart der photolytischen Reduktion entgegenwirkt. Diese Hypothese entbehrt einstweilen der experimentellen Grundlage, verdient aber wohl kritisch geprüft zu werden. Jedenfalls ließen sich daraus weitere Anhaltspunkte gewinnen, in welcher Richtung die unzweifelhaft erhebliche Bedeutung des Carotens für die Kohlensäureassimilation zu suchen ist.

Kohl nimmt an, daß das Caroten eine direkt assimilierende Funktion ausübt (Bot. Ber. 24); einen Beweis für diese ziemlich unwahrscheinliche Ansicht hat indessen Kohl nicht erbracht. Er hatte ein Ergrünen von Chloroplasten etiolierter Pflanzen in sauerstofffreiem Medium beobachtet und diesen Befund so gedeutet, daß das Caroten durch Assimilieren eine für die Chlorophyllbildung notwendige Sauerstoffquantität hervorgebracht hätte. Wenn Sauerstoff wirklich in diesem Falle für das Ergrünen notwendig war (vgl. Liros oben erwähnte Abhandlung), so ist es doch kaum ausgeschlossen, daß die dann erforderliche, zweifellos minimale Sauerstoffmenge bereits im Innern der Pflanze vorhanden war oder aus irgend einer lockeren Verbindung unter dem Einfluß des Lichtes abgeschieden werden konnte.

Über die pflanzliche Photosynthese vgl. Meldolas zusammenfassenden Vortrag in Trans. chem. Soc. 89 (1906).

Außer den grünen Gewächsen kennt man nur einige kleinere Gruppen von pflanzlichen Organismen, welche mit der Fähigkeit, Kohlensäure zu assimilieren, ausgerüstet sind.

Den ersten Platz unter diesen nehmen die auch in mehreren anderen Hinsichten bemerkenswerten Nitrifikationsbakterien (vgl. S. 135) ein. Im Gegensatz zu beinahe allen übrigen Pflanzen, auch den grünen, welche wenigstens fakultativ organische Nahrungsstoffe aufnehmen können, sind diese Bakterien so empfindlich gegen jede organische Kohlenstoffquelle, daß sogar Traubenzucker für sie ein starkes Gift ist, besonders für *Bacterium nitrobacter*. Sie bauen sich also ganz und gar aus anorganischem Material auf und decken ihren Kohlenstoffbedarf aus der Kohlensäure. Da diese Bakterien weder ein Pigment enthalten, noch Licht bedürfen, so kann es sich hier nicht um eine photochemische Reduktion handeln, sondern man muß annehmen, daß die Nitrit- und Nitratbakterien Kohlensäure nach einer anderen, bis jetzt noch ganz unbekannten Reaktion reduzieren und die dazu erforderliche Energie nicht irgend einer aufgenommenen Strahlung, sondern einer oder richtiger zwei spezifischen exothermen Reaktionen entnehmen, nämlich der Oxydation von Ammoniak zu salpetriger Säure und von salpetriger Säure zu Salpetersäure.

Ein anderes Beispiel für autotrophe Lebensweise bieten ohne Zweifel die S. 146 näher zu besprechenden Schwefelbakterien dar, welche große chemische Analogien mit den Nitrifikationsbakterien aufweisen, insofern sie die nötige Betriebsenergie nur aus anorganischen Oxydationsvorgängen schöpfen können. Höchstwahrscheinlich sind sie gleich den Nitrifikationsbakterien hierdurch befähigt, Kohlensäure zu assimilieren, da sie tatsächlich nur mit äußerst geringen Konzentrationen von organischen Nahrungsstoffen gedeihen (Winogradsky). Andererseits ist für die Thiosulfat oxydierenden Spaltpilze vollauf bewiesen, daß sie streng autotroph sind und keine andere Kohlenstoffquelle als Kohlensäure benutzen können (Nathansohn 1902).

Wir haben endlich eine Wasserstoff oxydierende Mikrobe, den *Bacillus oligocarbophilus*, zu erwähnen, welche, wenn andere Kohlenstoffverbindungen mangeln, Kohlensäure zu assimilieren vermag, vorausgesetzt, daß Wasserstoff gleichzeitig anwesend ist. Auf rein anorganischem Substrat gezüchtet bildet sie Kahmhäute, welche pro cm^2 bis zu 0,13 ccm Knallgas kondensieren. Sie lebt im Boden (Bronislas, Bull. Acad. Sc. Cracovie 1906).

Mit Ausnahme der Nitrifikations- und der Schwefelbakterien besitzen alle die übrigen Kohlensäure assimilierenden Pflanzen, wie wir bereits erwähnt haben, auch die Fähigkeit, organisches Kohlenstoffmaterial von geeigneter Beschaffenheit, und zwar besonders lösliche Kohlehydrate zu resorbieren. Wenn Kohlehydrate als Kohlenstoffquelle dienen, wird die Kohlensäureassimilation einfach durch ihr fertiges Endprodukt ersetzt. Von größerem Interesse sind die Resultate einer Untersuchung von Treboux (Bot. Ber. 23), wonach verschiedene grüne Algen ihren Kohlenstoffbedarf bei Abwesenheit von Kohlensäure und im Dunkeln aus organischen Säuren decken können. Unter 40 in Nährlösungen mit Stickstoff in Form von Ammoniumsulfat gezüchteten Arten konnten die Hälfte mit einer organischen Säure als alleiniger Kohlenstoff- und Energiequelle auskommen. Ein *Chlamydomonas* bevorzugte sogar die Essigsäure dem Traubenzucker. Die Euglenen assimilieren Buttersäure und Citronensäure, *Scenedesmus* Milchsäure. Weit schlechtere Kohlenstoffquellen als die stickstofffreien Säuren sind die Aminosäuren, obwohl auch diese resorbiert werden können (durch *Scenedesmus* und *Chlorella*); bei ihrer Verarbeitung werden sie desamidiert. Man wird hierin eine experimentelle Stütze für die Annahme erblicken, daß auch diejenigen Aminosäuren, welche bei der Keimung zum Vorschein kommen, einer weitgehenden Desamidierung unterliegen, ehe sie als Bausteine im Keimling dienen (vgl. S. 136). Jedenfalls zeigen diese Befunde, daß die grünen, normal autotrophen Pflanzen wenigstens in ihren niedrigeren Formenkreisen ernährungschemisch nicht so scharf von den Heterotrophen (Saprophyten und Parasiten) abweichen, wie man glauben möchte. Adjarof hat gleichfalls gezeigt, daß besonders Flechtenalgen Gelatine verflüssigen und auf kohlehydrathaltigem Substrat gut gedeihen. *Protococcus* wird auf Glucose sogar chlorotisch

(Inst. bot. Genève 1905), ebenso *Chlorella* (Beijerinck). Vgl. auch Artari, Jb. wiss. Bot. 40.

Eine Assimilation organisch gebundenen Kohlenstoffs muß auch in allen nicht grünen Organen der Autotrophen eintreten, sowie in den grünen selbst unter frühzeitigen Entwickelungsstadien, in welchen die Chloroplasten noch nicht funktionsfähig sind, z. B. während der Keimung und Knospenentfaltung. Saprophyten und Holoparasiten behalten dieselbe Ernährungsweise ihr ganzes Leben hindurch bei. Ein prinzipieller Unterschied zwischen der Kohlenstoffassimilation in beispielsweise einem wachsenden Wurzelsystem und in einem Pilz existiert nicht.

Speziellere Formen der Kohlenstoffassimilation finden sich bei manchen Bakterien und anderen Pilzen, welche mehr oder weniger exklusiv verschiedene Kohlehydrate oder andere organische Verbindungen verzehren. Es handelt sich aber hierbei meist um Gärungen, welche an anderer Stelle behandelt werden sollen, weil bei ihnen nicht die Kohlenstoffversorgung, sondern der Energiegewinn Hauptziel der Umsetzung ist. Als Baustoff wird nur ein geringerer Teil der Kohlenstoffquelle verwendet.

Eine außerordentlich wichtige Rolle als organische Kohlenstoffquelle für Pflanzen spielen die **natürlichen Humusstoffe.** Die Frage nach der Assimilationsweise dieser Stoffe ist allerdings in experimenteller Hinsicht noch wenig aufgeklärt; indessen können bereits jetzt aus einer Zusammenstellung der über Kohlenstoff- und Stickstoffassimilation bekannt gewordenen Tatsachen mancherlei Gesichtspunkte gewonnen werden.

Gewisse Humussubstanzen, besonders die in Alkalien löslichen Huminsäuren, sind als Nahrungsmittel für Organismen überhaupt unanwendbar. Man darf aber nicht außer acht lassen, daß die sozusagen am meisten in die Augen fallenden Huminsubstanzen keineswegs primäre Pflanzenprodukte sind, sondern vielmehr die am schwersten assimilierbaren Überreste der eigentlichen Humusassimilation darstellen. Zweifellos greifen wenigstens die höheren Pilze diejenigen Pflanzenreste an, aus welchen der Humus entsteht, und zwar um so leichter, je weniger verändert die Kohlehydratkomponenten dieser Reste sind. Es ist ja bekannt, daß zahlreiche Pilze Säfte absondern, denen die Fähigkeit zukommt, vorzugsweise Pectinstoffe und Hemicellulosen sogar in lebenden Gewächsen aufzulösen. Man hat diese Wirkung auf besondere Enzyme zurückgeführt, die man als Pectinasen und Cytasen bezeichnet (S. 56 u. 57). Im vermodernden Holz fallen die einzelnen Gefäße oder Tracheïden auseinander, da das leichter verdauliche Material der Mittellamellen zuerst durch Pilze zersetzt wird (Schorstein); durch Aufheben des Zusammenhanges zwischen den einzelnen Elementen wird bekanntlich die Elastizität und Festigkeit des Ganzen herabgesetzt. Der schwerer angreifbare Rückstand bleibt im Boden als „Humus“ zurück, bis auch

er von chemisch kräftiger wirkenden Organismen zersetzt wird. Wie das Experiment festgestellt hat, gibt es auch Pilze, welche eigentliche Cellulose zu resorbieren vermögen.

Solche Pflanzenreste, welche das ursprüngliche Material der Humusbildung ausmachen, nämlich dürres Laub und Stengel, verholzte Zweige und Äste u. a., sind im allgemeinen ziemlich stickstoffarm (dürre Eichen- und Buchenblätter enthalten rund 1 Proz. N, siehe S. 143). Nun zeigt die Erfahrung, daß man humusreichen Substraten ohne Zufuhr von gebundenem Stickstoff recht erhebliche Stickstoffmengen abgewinnen kann; dieselben kommen z. B. in Hutpilzen und anderen Saprophyten zum Vorschein. Schon hieraus darf man schließen, daß eine nicht unbeträchtliche Bindung von freiem Stickstoff aus der Atmosphäre in Humusschichten stattfinden muß und sicherlich nicht zum wenigsten den bekannten günstigen Einfluß des Humus auf die höhere Vegetation bedingt. In der Regel sind auch erfahrungsgemäß die Humusablagerungen um so stickstoffreicher, je älter sie sind (P. E. Müller und Fr. Weis, Det forstl. Forsøgsvæsen II, S. 286, Kjøbenhavn 1908).

Wir werden im nächsten Kapitel Gelegenheit haben, eingehender nachzusehen, welche Humusorganismen diese Stickstoffverbindung besorgen, und wir werden auch finden, daß den eigentlichen Humussubstanzen dabei die wichtige Aufgabe zufällt, den Stickstoff assimilierenden Pilzen gleichzeitig als Kohlenstoff- und als Kraftquelle zu dienen.

Durch ihren Anteil an der Entwickelung der Stickstoff bindenden Pilze können die Humusstoffe mittelbar auch als Nahrungsstoffe höherer, grüner Pflanzen betrachtet werden, wiewohl letztere die Kohlenstoffverbindungen im Humus nicht direkt aufnehmen [1]). Denn ohne diesen jährlich wiederkommenden Beitrag zur Stickstoffversorgung wäre es denjenigen grünen Pflanzen, welche auf jungfräulichem, nicht kultiviertem Boden wachsen, nicht möglich, auf die Dauer ihren Stickstoffbedarf zu decken.

Zu diesem mehr biochemischen Einfluß des Humus auf die Vegetation addieren sich noch die günstigen Wirkungen, welche der Humus zufolge seiner physikalischen Beschaffenheit hervorruft; vermöge seiner eigenartigen Struktur ist er ein guter Wärmeisolator und erhält die Bodenkrume in lockerem und dadurch gut durchlüftbarem Zustande. Schließlich ist noch diejenige Fähigkeit des Humus zu erwähnen, deren Bedeutung vielleicht immer noch unterschätzt wird, weil allzuwenig Exaktes darüber bekannt ist, nämlich sein hervorragendes Ab-

[1]) Daß organische Kohlenstoffverbindungen wenigstens mit Hilfe der Wurzelpilze auch gewissen grünen Halbschmarotzern und Halbsaprophyten zugute kommen, muß als wahrscheinlich angesehen werden, in Anbetracht der Existenz von solchen fast oder ganz chlorophyllfreien Gewächsen wie *Coralliorhiza*, *Neottia*, *Monotropa* u. a., welche in bezug auf ihre Kohlenstoffversorgung heterotroph sein müssen.

sorptionsvermögen gegenüber gelösten Stoffen, besonders gewissen Salzen. Hier harrt noch ein Forschungsgebiet von zweifellos großer Fruchtbarkeit seiner Bearbeitung.

Kap. II. Die Assimilation des Stickstoffs.

Zum Aufbau ihres stickstoffhaltigen Materials, vor allem ihrer Eiweißstoffe, können die Pflanzen sowohl anorganische als organische Stoffe verwenden. Es kommen hier in Betracht:

1. Nitrate und Nitrite.
2. Ammoniak und organische Ammoniakderivate, besonders Aminosäuren und ihre Kondensationsprodukte.
3. Freier Stickstoff.

In bezug auf die Fähigkeit, sich stickstoffhaltige Nahrung von der einen oder anderen dieser Formen anzueignen, herrscht ein wesentlicher Unterschied nicht bloß zwischen den verschiedenen Pflanzenabteilungen, sondern sogar zwischen einander nahestehenden Gattungen. Um eine chemische Übersicht über die Stickstoffassimilation zu gewinnen, müssen wir in der folgenden Darstellung auch die Bakterien mit berücksichtigen und also ihre chemische Arbeitsweise derjenigen der höheren Pflanzen gegenüberstellen.

Nitrat- und Nitritassimilation.

Die Ausnutzung von Nitraten als Nahrungsmittel scheint nur für die höheren, grünen Pflanzen typisch zu sein.

Bei gewissen Schimmelpilzen (*Alternaria tenuis*, *Aspergillus niger* und *glaucus*, *Mucor racemosus*, *Monilia candida*), Bakterien und höheren Pilzen hat man eine mehr oder weniger spärliche Nitratassimilation beobachtet; die meisten der hierhergehörigen Formen vermögen allerdings ihr Stickstoffbedürfnis nur schlecht durch salpetersaure Salze zu decken. Die freie Salpetersäure ist wie die freie salpetrige Säure auch für die genannten Formen ein tötendes Gift (Raciborski). Es ist ferner oft schwer zu entscheiden, inwieweit die Bakterien Nitrate als Nahrungsstoff verwerten; die als kräftige Nitratspalter bekannten Denitrifikationsbakterien verwenden nämlich die Nitrate, welche sie reduzieren, in ganz anderer Weise. Die Gewinnung von stickstoffhaltigem Eiweißmaterial spielt bei der Nitratverarbeitung dieser Bakterien höchstens eine untergeordnete Rolle. Bei der Denitrifikation werden im Gegenteil die Nitrate zum allergrößten Teil von den Mikroorganismen unter Entbindung von Stickstoff gespalten (siehe unten), und in materieller Hinsicht können offenbar die so zersetzten Nitrate diesen Bakterien gar nicht zugute kommen. Dessenungeachtet mögen hier ein paar Worte über diesen Prozeß Platz finden.

Die Denitrifikation ist in gewisser Hinsicht der alkoholischen Gärung an die Seite zu stellen, da die wirksamen Mikroorganismen große Nitratmengen zerlegen, um sich dadurch Sauerstoff zu den oxydativen Spaltungen (Atmungsprozessen) zu verschaffen, welche für die Erhaltung des Lebens unumgänglich notwendig sind. In Übereinstimmung hiermit findet man auch, daß die Denitrifikationsbakterien als Anaerobionten nur in Gegenwart von Stickstoffsäuren leben können, während sie sonst streng aerob sind (JENSEN, Zbl. f. Bakt. 4, 5).

Ein Vorgang, bei welchem Salpetersäure zu salpetriger Säure reduziert und der in Freiheit gesetzte Sauerstoff zur Oxydation von z. B. Kohlehydraten verbraucht wird, ist mit Wärmeentwickelung verbunden, wie sich aus folgenden Gleichungen ergibt:

$$HNO_3, \text{ aq.} + 18400 \text{ cal.} = HNO_2, \text{ aq.} + O \quad (1)$$

$$HNO_2, \text{ aq.} + 30800 \text{ cal.} = H + N + 2O + \text{aq.} \quad (2)$$

$$\underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6}, \text{ aq.} + 12O = 6H_2O + 6CO_2 + 667800 \text{ cal.} \quad (3)$$

Verbrennt man also 1 g-Mol. Glucose in wässeriger Lösung vollständig (also zu CO_2 und H_2O) mittels Sauerstoff, welchen man durch Reduktion von in Wasser gelöster Salpetersäure zu salpetriger Säure gewonnen hat, so würde sich unter den durch die obigen Gleichungen ausgedrückten Bedingungen ein Wärmeüberschuß von 667800 cal. — 12×18400 cal. = 447000 cal. ergeben.

Tatsächlich vollzieht sich in der Natur die Denitrifikation in zwei verschiedenen Phasen, welche den beiden obigen Reaktionsformeln (1) und (2) entsprechen und von spezifisch verschiedenen Bakterienformen ausgeführt werden.

1. Zunächst wird Nitrat in Nitrit verwandelt. Diese Umsetzung kann von einer größeren Anzahl von Mikroorganismen vermittelt werden, unter anderem von *Bacillus pyocyaneus*, *Bacterium coli commune* und *Microspira comma*. Bei nicht weniger als 85 von 109 untersuchten Bakterienarten konnte MAASSEN die Fähigkeit zur Nitritbildung konstatieren (Arb. K. Ges.-Amt 18).

2. Durch *Bacterium denitrificans* werden sodann die Nitrite unter Entwickelung von freiem Stickstoff reduziert. Man nimmt an, daß die Reaktion nach obiger Formel (2) verläuft. Indessen wäre eine Umsetzung zwischen dem Nitrit und den Aminoverbindungen des Organismus nach dem Schema:

$$HNO_2 + NH_2.R = N_2 + H_2O + R.OH$$

oder sogar mit intermediär auftretendem freien Ammoniak vom chemischen Standpunkt aus ebenso annehmbar, und es liegt wohl überhaupt kein Grund vor, diese Annahme völlig auszuschließen.

In noch einer anderen Weise hat sich J. STOKLASA den Chemismus der Nitritreduktion vorgestellt (Z. f. landw. Vers. Österreichs 1906). Nach ihm setzt sich die salpetrige Säure mit dem bei der anaeroben Atmung gebildeten Alkohol nach folgender Formel um:

$$C_2H_5OH + 2N_2O_3 = 2CO_2 + 4N + 3H_2O.$$

Die Beweise für das Eintreten einer solchen Umsetzung, welche wohl auch ohne jede chemische Analogie ist, stehen aber noch aus. Als Kohlenstoffquelle für die Denitrifikanten haben sich nach STOKLASA neutralisierte Pflanzensäuren, und zwar besonders Valeriansäure, Bernsteinsäure und Milchsäure neben Hexosen am besten bewährt. Pentosen waren in der Regel unanwendbar.

Gewisse Mikroorganismen bewirken eine Reduktion von Nitriten bis zu Ammoniak. Diese Fähigkeit einer „Ammonisation" kommt nach Stoklasa in besonders ausgeprägtem Grade dem *Bacillus mycoides* und dem *B. (Clostridium) gelatinosus* zu. Letztere Art ist ein charakteristischer Bewohner von Rübenerde und Rübenwurzeln. Als Kohlenstoffquelle hat man für Ammonisationsbakterien mit Erfolg Glucose und Arabinose benutzt.

Eine wirkliche Nitratassimilation in größerem Maßstab ist, wie erwähnt, charakteristisch für die grünen, autotrophen Pflanzen.

Schimper war durch Beobachtungen über die Intensität der Eiweißbildung in grünen, belichteten Blättern zu der Auffassung gekommen, daß die Nitratassimilation in Analogie mit der Kohlensäureassimilation ein photochemischer Prozeß sei. Die Reduktion der Nitrate sollte ausschließlich unter Mitwirkung des Lichtes in grünen Chloroplasten vor sich gehen, worauf das Kation des Nitrats von Pflanzensäuren, in erster Linie von Oxalsäure gebunden werden sollte. Hiermit fänden auch die reichlichen Ablagerungen von Calciumoxalat in grünen Blättern und Rinden ihre Erklärung, da die aufgenommene Salpetersäure vorwiegend an Calcium gebunden sein dürfte (Bot. Ztg. **46**; Flora **73** [1890]).

Allerdings ist eine ständige Energiezufuhr zur Reduktion der Salpetersäure erforderlich, wie aus der Gleichung (1) S. 131 hervorgeht; aber die hierzu nötige Energiemenge erreicht bei weitem nicht den für die Kohlensäurereduktion erforderlichen Betrag. Man ist nicht gezwungen anzunehmen, daß zur Reduktion der Salpetersäure die verbrauchte Energie der Sonnenstrahlung entnommen wird, denn ein Überschuß von chemischer Energie kann, wie wir gesehen haben, durch eine quantitativ entsprechende Oxydation von Kohlenstoff und Wasserstoff gewonnen werden. Analoge Verhältnisse liegen bekanntlich bei der Verbrennung des Pulvers vor, wo Kohlenstoff auf Kosten von Nitratsauerstoff unter Freiwerden großer Energiemengen oxydiert wird. In der Tat ist es durch Versuche von Zaleski (Bot. Zbl. **87**) und Suzuki (Bull. Coll. Agr. Tokyo **2** und **3**) nunmehr außer Zweifel gestellt, daß die eigentliche Nitratassimilation grüner Pflanzenteile kein photochemischer Vorgang ist. Nitrate können auch bei absoluter Dunkelheit zur Eiweißbildung beitragen, unter der Voraussetzung, daß die zu dieser Synthese erforderlichen Kohlehydrate zur Verfügung stehen.

Nun ist zwar, wie im Kapitel VI näher ausgeführt wird, festgestellt, daß Eiweißsynthesen aus Nitraten durch das Licht kräftig beschleunigt werden. Um die Rolle des Lichtes bei der Verwertung von Nitraten zur Eiweißbildung näher präzisieren zu können, müssen wir uns diesen Vorgang in seine Teilreaktionen zerlegt denken. Ebenso wie bei der Kohlensäureassimilation sind offenbar auch hier viele aufeinanderfolgende Stadien der Umsetzung zu unterscheiden. Zwar liegen die Einzelheiten der totalen Nitratverarbeitung noch ebenso im unklaren wie die einfachen Stufen der Kohlensäureassimilation; so viel steht aber jedenfalls fest, daß die Umsetzung stets mit einer Reduktion des Nitrats —

vermutlich über Nitrit, siehe unten — zu Ammoniak beginnt, welches hierauf in Kohlenstoffketten eintritt. Endlich werden die so entstandenen stickstoffhaltigen Bausteine zu Eiweißmolekülen durch successive Verkettungen zusammengefügt.

Es fragt sich nun, welche von diesen Teilreaktionen lichtempfindlich sind. Versuche von Godlewski (Bull. Acad. Sc. Cracovie 1903) zeigen, daß es nicht die Reduktion selbst ist, welche durch Bestrahlung beschleunigt wird, denn die Belichtung spielt für die Bildung von Aminosäuren aus Nitraten bei Weizenkeimlingen keine nennenswerte Rolle. Die Pflänzchen zeigten folgenden Prozentgehalt an „Nichtproteïn"-Stickstoff:

	Aufgezogen in	
	Nitratlösung	Stickstofffreier Lösung
Im Licht . . .	43,12 Proz.	21,68 Proz.
Im Dunkeln . .	44,12 „	23,64 „

Da nun andererseits durch Versuche von Frau Balicka Iwanowska (Bull. Acad. Sc. Cracovie 1903) erwiesen ist, daß bei Ausschluß jeder Neubildung von Eiweiß in Lupinenpflanzen die Abnahme des Proteïnstickstoffs, mit anderen Worten die Zersetzung von Eiweiß, im Licht ebenso schnell wie im Dunkeln geschieht, so bleibt nur übrig anzunehmen, daß der beobachtete Einfluß des Lichtes auf die Nitratassimilation nur die schließlich zum Eiweiß führenden Kondensationen berührt. Schimpers Hypothese über die Abhängigkeit der Nitratassimilation von Chlorophyll und Licht kann also nicht vollständig acceptiert werden, und der von ihm konstatierte starke Nitratverbrauch in grünen Blättern beruht wohl zum großen Teil auf dem hier herrschenden Reichtum an leicht assimilierbaren Kohlehydraten in der Umgebung und innerhalb der Chloroplasten. Der Befund, daß der Nitratgehalt in chlorophyllfreien Teilen von panachierten Blättern konstant blieb, läßt sich wohl aus dem dort herrschenden Mangel an denjenigen Kohlehydraten erklären, welche erst eine Eiweißsynthese ermöglichen; man kann nämlich kaum eine nennenswerte Zufuhr von Kohlehydraten in ausgewachsene Mesophyllteile erwarten, da der zuckerhaltige Saftstrom in Blättern normal entgegengesetzt gerichtet ist und dem Stamme zufließt.

Speziellere Vorstellungen über den Mechanismus der Nitratassimilation als die, welche oben bereits angedeutet wurden, lassen sich gegenwärtig kaum angeben und jedenfalls nicht aus den vorhandenen Tatsachen begründen. Eine intermediäre Nitritbildung kann jedoch nach neueren Forschungen als wahrscheinlich betrachtet werden. Bei wiederholten, unter aseptischen Kautelen angestellten Versuchen hat sich ergeben, daß höhere Pflanzen Nitrit aus Nitrat bilden. In Übereinstimmung hiermit können Nitrite, wiewohl sie in stärkeren Konzentrationen giftig wirken, in Verdünnungen bis zu 0,05 Proz. resor-

biert werden, worauf eine weitere Reduktion im Pflanzenkörper erfolgt (Molisch). Rein hypothetisch ist dagegen die Annahme von Bach, ferner von Laurent und Marchal, die Reduktion gehe über Hydroxylamin ($H_2N.OH$), Formamid ($H.CO.NH_2$), sowie schließlich über Blausäure (HCN).

M. Treub hat die Ansicht näher entwickelt, daß Cyanverbindungen in Pflanzen wie *Pangium edule* und *Phaseolus lunatus* als erstes Assimilationsprodukt aus Nitraten und Traubenzucker entstehen (Ann. Jard. bot. Buitenzorg 1895, 1904). Man kann indessen Treub darin kaum beipflichten, daß die Cyanverbindungen (Nitrile), welche sich tatsächlich in Pflanzen bilden und zwar möglicherweise aus Nitraten, für die definitive Stickstoffbindung, also für die Bildung von Aminosäuren und deren Kondensationsprodukten von Bedeutung sind. Ein direkter Übergang von Nitrilen in Aminosäuren ist überhaupt chemisch nicht möglich; als Zwischenstufe muß immer freies Ammoniak auftreten, welches seinerseits mit Aldehydsäuren Aminosäuren geben könnte (Erlenmeyer jun.). Damit verliert aber die Treubsche Hypothese ihren wesentlichen Inhalt, sofern nicht nachgewiesen wird, daß die Bildung einer Cyangruppe aus Nitraten oder Nitriten von der Pflanze leichter ausgeführt wird, als eine direkte Reduktion zu Ammoniak. Der Chemiker wird im Gegenteil annehmen, daß die Nitrite zunächst zu Ammoniak reduziert werden, aus welchem dann, eventuell über Säureamide, wie Laurent und Marchal glaubten, die Cyanide entstehen. Die Bildung von Cyangruppen stellt also mit Hinsicht auf die Stickstoffassimilation jedenfalls einen unnützen Umweg dar. Spielen die Nitrile überhaupt eine wichtigere physiologische Rolle, sind sie also nicht bloß gelegentlich auftretende Nebenprodukte, so dürfte ihre Bedeutung nicht in das Bereich der Stickstoffassimilation fallen, sondern anderswo zu suchen sein. In erster Linie wird man dann an die Fähigkeit der Blausäure denken, die Kohlenstoffketten von Aldehyden zu verlängern (vgl. die Bildung von Cyanhydrinen aus Aldehyden, Teil I, S. 9 und 40).

Auf die Frage, an welchen Stellen des Pflanzenkörpers Nitrate assimiliert werden, läßt sich nur antworten, daß dies zum größten Teil in den grünen Blättern geschieht, daß aber andererseits eine Reduktion von Stickstoffsäuren in keiner lebenden Zelle der grünen Pflanze prinzipiell ausgeschlossen ist.

Ammoniak-(Ammonium-)assimilation.

Außer den Nitraten können Ammoniumsalze den höheren Pflanzen als Stickstoffquelle dienen. In wirtschaftlicher Hinsicht hält man eine Düngung mit Ammoniumsalzen für weniger effektiv als eine Nitratdüngung, was indessen hauptsächlich daran liegt, daß stärkere Konzentrationen von Ammoniumsalzen eine für die Pflanzenwurzeln schädliche Alkalinität hervorrufen, wenn z. B. Ammoniumcarbonat vorliegt

oder Ammoniak aus anderen Salzen durch Reichtum des Bodens an Calciumcarbonat oder Eisenhydroxyd in Freiheit gesetzt wird. Andererseits ist das als Düngemittel vorwiegend benutzte Ammoniumsulfat selbst ein „physiologisch saures" Salz, weil durch Verbrauch des Ammoniaks im Pflanzenkörper ein Überschuß von Schwefelsäure entsteht, wenn nicht basische Stoffe — wie eben Calciumcarbonat oder Eisenhydroxyd — zum Abstumpfen der Säure vorhanden sind. Ist aber letzteres der Fall, so kann verhältnismäßig mehr Ammoniakstickstoff als Nitratstickstoff, wenn beide gleichzeitig zur Verfügung stehen, von höheren Pflanzen (Gerste) resorbiert werden (Prianischnikow, Bot. Ber. 23). Bei der Beurteilung der Güte von Ammoniakdüngungen kommen noch andere Umstände in Betracht, vor allem eine durch die überschüssige Schwefelsäure bewirkte gesteigerte Auflösung von Phosphaten.

In genügender Verdünnung und bei geeigneten Nahrungsmischungen bilden also die Ammoniumsalze eine ausgezeichnete Stickstoffquelle auch für höhere Pflanzen. Es war dies von vornherein zu erwarten, da starke chemische Gründe, wie wir gesehen haben, für die Annahme sprechen, daß das Ammoniak eine Zwischenstufe bei der Nitratassimilation bildet.

Einige Schimmelpilze *(Aspergillus niger, Eurotiopsis)* scheinen das Ammoniak den Nitraten vorzuziehen. Für Hefe sind Nitrate in der Regel unanwendbar.

Bei den Bakterien stößt man hinsichtlich der Ammoniakassimilation auf höchst eigenartige und unerwartete Verhältnisse. Typische Fälle, in welchen das Ammoniak hauptsächlich als Stickstoffquelle Anwendung findet, dürften auch hier nicht gerade selten sein, obwohl nur wenige bekannt sind *(Bacillus subtilis)*. Die interessanten und sehr verbreiteten Nitrifikationsbakterien assimilieren nicht Ammoniak im gewöhnlichen Sinne des Wortes, sondern benutzen vielmehr Ammoniak, bzw. Nitrite, als Material zu Oxydationen, welche wie die Gärungsvorgänge im allgemeinen den Organismen ihre Betriebsenergie liefern. Nur ein Bruchteil des verarbeiteten Stickstoffmaterials kann als Baustoff für die Bakterien selbst in Betracht kommen. Wie die Denitrifikation, so findet auch die Nitrifikation in zwei getrennten Reaktionen statt, von welchen jede durch ihre besondere Bakterienart vermittelt wird.

1. Oxydation des Ammoniaks zu HNO_2 durch *Pseudomonas europaea* und *Nitrosococcus*.

2. Oxydation von HNO_2 zu HNO_3 durch *Bacterium nitrobacter*.

Die Nitratbildung tritt erst ein, wenn alles Ammoniak bereits in Nitrit übergeführt ist. Dies ist vielfach so ausgedrückt worden, daß *Pseudomonas* ein bedeutend kräftigerer Sauerstoffbinder ist, als *Bacterium nitrobacter*, entspricht aber rein chemischen Vorgängen, bei welchen die erste Teilreaktion vollständig verlaufen sein muß, damit die zweite einsetzen kann.

Durch die sehr bemerkenswerten Untersuchungen von Winogradsky und Omelianski ist gezeigt worden, daß die Nitrifikationsbakterien

ausschließlich für die spezielle Oxydation von Ammoniak bzw. salpetriger Säure organisiert sind. Sie sind nämlich im Gegensatz zu der großen Mehrzahl der Pilze nicht imstande, exotherme Oxydationsspaltungen von Kohlehydraten auszuführen. Zuckerarten, sogar die Glucose, sind schon in so schwachen Konzentrationen wie einige hundertstel Prozente für *Pseudomonas* und in noch höherem Grade für *Bacterium nitrobacter* giftig. Es gelang Winogradsky daher nur bei Verwendung von rein anorganischer Nährlösung, diese Spaltpilze zu kultivieren. Die Zusammensetzung des Substrats war folgende (Ann. Inst. Pasteur 5):

$(NH_4)_2SO_4$	0,4 Tle.
$MgSO_4$	0,05 „
K_2HPO_4	0,1 „
$CaCl_2$	Spuren
$MgCO_3$	0,6—0,9 Tle.
Wasser	100 Tle.

Die Gelatinierung dieser Nährlösung geschah mittels Kieselsäure.

Durch Kalk wird die Nitrifikation in hohem Grade befördert, was offenbar mit der stetigen Aufhebung der sauren, für Spaltpilze im allgemeinen schädlichen Reaktion in ursächlichem Zusammenhang stehen dürfte. Es ist auch einleuchtend, warum eine gute Aeration und Verarbeitung des Bodens für eine ausgiebige Nitrifikation unerläßlich ist; es handelt sich ja um eine kräftige Oxydation. Indessen wußte schon Boussingault, daß eine Nitratbildung nicht nur im Kulturboden, sondern auch, wiewohl in geringem Maßstabe, in jungfräulichen Wald- und Heideböden erfolgt, mit Ausnahme nur der schlechteren, sauren, dicht verfilzten Heide- und Moorgründe. Wie die Untersuchungen von P. E. Müller und Fr. Weis dargetan haben, findet zwar auch im sauren Moorboden eine Stickstoffanreicherung mit der Zeit statt, allein dieser Stickstoff ist von den höheren Pflanzen nicht direkt verwendbar, sondern erst nach Kalkung oder sogar einfacher Durchlüftung der Bodenschicht. Man wird also annehmen, daß eine Nitrifikation der im sauren Boden befindlichen, noch unbekannten Stickstoffverbindungen nach dieser Behandlung einsetzt (Naturwiss. Z. f. Land- u. Forstwirtschaft 5; Det forstlige Forsøgsvæsen II, 1908). Vgl. auch S. 129.

Organische Ammoniakderivate, besonders Aminosäuren und Peptide, werden von manchen Bakterien und anderen Pilzen assimiliert. Ob man berechtigt ist, in diesem Falle von einem eigenartigen und mit der Ammoniakassimilation nicht zusammenfallenden Ernährungstypus zu reden, läßt sich noch schwer entscheiden, da immer die Möglichkeit einer primären Desamidierung vorliegt. Tatsächlich dürfte auch eine solche in den meisten Fällen zustande kommen, vgl. Kap. VI.

Auch die Regeneration von Eiweiß in jungen Keimlingen kann man allenfalls diesem Assimilationstypus, auf den wir noch zurückkommen, unterordnen.

Noch eine verwandte Form von Stickstoffassimilation treffen wir bei den insektenfressenden höheren Pflanzen. Es sind dies im allgemeinen Formen, welche einen äußerst nitratarmen Moorboden bewohnen oder im Moorwasser leben und den Mangel des Substrats an assimilierbarem Stickstoff (vgl. S. 136) dadurch ersetzen, daß sie Spaltprodukte des Eiweißes aus gefangenen und gestorbenen Insekten aufnehmen. In mehreren Fällen sondern die Fangapparate spezielle proteolytische Enzyme ab, so bei *Nepenthes*, *Drosera* und *Pinguicula* (vgl. Teil II, S. 64); vielleicht ist dies auch bei *Cephalotus* und bei *Sarracenia* der Fall. Bei anderen sind derartige Enzyme noch nicht nachgewiesen, und die Auflösung der Eiweißreste wird wenigstens zum Teil durch eine gewöhnliche, von Bakterien hervorgerufene Verwesung bewirkt *(Utricularia)*. Insofern also die Carnivoren auf Kosten der Spaltprodukte von schon fertigem Eiweiß leben, stimmt ihre Stickstoffversorgung mit derjenigen der Leguminosen überein (siehe S. 140).

Assimilation von freiem Stickstoff.

Bei der biologischen Verarbeitung von Stickstoffverbindungen erleidet die Menge des gebundenen Stickstoffs eine stetige Abnahme, da ein Teil des Stickstoffs in Gasform frei gemacht wird. Besondere Organismen, wie *Bacterium denitrificans*, führen eine derartige Stickstoffentbindung in großem Maßstabe als Hauptreaktion aus (siehe S. 130). Alle diejenigen höheren Pflanzen, welche, wie wir gesehen haben, auf gebundenen Stickstoff zur Deckung ihres Bedarfs angewiesen sind, würden deshalb mit der Zeit an Stickstoffhunger leiden, wenn nicht mit Hilfe spezieller Organismen eine Rückbindung des chemisch indifferenten Gases eintreten würde.

Die Oxydation, welche der atmosphärische Stickstoff unter dem Einfluß elektrischer Spannungen erfährt, reicht nämlich für die Bedürfnisse einer kräftigen Vegetationsdecke bei weitem nicht aus, und man hat berechnet, daß die Mengen an gebundenem Stickstoff, welche ein gegebenes Areal (in Form von Ammoniumnitrit und Ammoniak) aus der Atmosphäre aufnehmen kann, nur den zwanzigsten Teil derjenigen Stickstoffmenge beträgt, welche durch eine gute Ernte diesem Areal entzogen wird. Ein Drittel der atmosphärischen Stickstoffverbindungen ist Ammoniumnitrit, der Rest besteht aus Ammoniak, welches sich aus dem Erdboden verflüchtigt hat.

Eine Anzahl Bakterien und andere, zumal niedrige Pilze sind nun in der Tat mit der für den Kreislauf des Stickstoffs so äußerst wichtigen Fähigkeit ausgerüstet, dieses Gas wieder in organische Moleküle einzuführen. Dagegen kennt man mit Sicherheit noch keine höhere autotrophe Pflanze, welche imstande wäre, ihren Stickstoffvorrat direkt der Atmosphäre zu entnehmen. Leguminosen und andere Samenpflanzen, welche auf stickstofffreiem Substrat gedeihen, verdanken diese Fähigkeit stets ihrer Symbiose mit Pilzen.

1. Stickstoffassimilierende Bakterien.

Die hierher gehörigen Formen kann man in drei biologische Gruppen einteilen.

A. Frei lebende, streng anaerobe Bakterien. Der Grundtypus dieser Gruppe ist unter allen stickstoffbindenden Bakterien zuerst bekannt geworden; es ist der von Winogradsky entdeckte und isolierte *Bacillus (Clostridium) Pasteurianus*. Diese sehr interessante Form lebt in den oberen Bodenschichten zusammen mit ein paar aeroben Bakterien, welche die letzten Spuren von freiem Sauerstoff aus ihrer Umgebung entfernen. Nur unter diesen Bedingungen kann nämlich eine Stickstoffbindung zustande kommen. Auch im Meere ist *B. Pasteurianus* allgemein verbreitet (Keutner).

Da der Pilz anaerob lebt, wird man annehmen, daß das erste Produkt seiner Stickstoffassimilation Ammoniak ist, dessen Bildung aus Stickstoff und Wasserstoff unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht erfolgt. Die für den Prozeß erforderliche Energiemenge schafft sich *B. Pasteurianus* durch Vergärung von Zucker, und man hat gefunden, daß der Spaltpilz 1 g Zucker verbraucht, um 2,5 bis 3 mg Stickstoff binden zu können. Während Glucose, Fructose und Saccharose dazu geeignete Energiequellen bilden, werden Lactose, Stärke und Cellulose nicht angegriffen. Hauptprodukt der Gärung ist Buttersäure. Demnach ist leicht einzusehen, daß die stickstoffbindende Tätigkeit von *B. Pasteurianus* in zuckerhaltigem Erdboden zur kräftigsten Entfaltung kommt, und aus dem gleichen Grunde gedeiht dieser Spaltpilz besonders gut auf algenreichen Stellen, wo also Zuckerarten gebildet werden und leicht zugänglich sind. Wie *B. Pasteurianus* verhält sich auch der verwandte *B. americanus* (Pringsheim, Zbl. f. Bakt. II, **16**). Ist die stickstoffbindende Fähigkeit der Bakterien durch Kultur verloren gegangen, so läßt sie sich immer durch Züchtung in sterilisierter Erde wieder hervorrufen (G. Bredemann, Bot. Ber. **26**).

Nach neuen Untersuchungen von Bredemann sind *B. Pasteurianus, B. americanus* und mehrere andere stickstoffbindende Bakterien, z. B. *B. (Clostridium) α-ε* nur Formen einer einzigen Species.

Die Nährlösung, mit welcher es Winogradsky gelang, *B. Pasteurianus* unter Ausschluß von Sauerstoff rein zu züchten, enthielt pro Liter:

K_2HPO_4	1 g	$MnSO_4$, $FeSO_4$	Spuren
$MgSO_4$	0,2 g	$CaCO_3$	im Überschuß
NaCl	0,012 g	Glucose	20 bis 40 g

B. Frei lebende, aerobe Bakterien werden in erster Linie durch die Gattung *Azotobacter* vertreten. Wie Beijerinck gefunden hat, ist diese im Ackerboden und im Meere ungemein verbreitete große Bakterie, welche eine ungefärbte Parallelform der Schizophyceen zu sein scheint, zugleich mit vielen Algen der letztgenannten Klasse oligonitrophil, d. h. sie entwickelt sich auf Nährböden, denen keine Stick-

stoffverbindungen zugesetzt worden sind. Bedingung ist dabei eine möglichst reichliche Zufuhr von Kohlehydraten, wie Traubenzucker, oder auch von Mannit. Auch Kalk und Phosphorsäure sind notwendig. Exakte Angaben über die Größe der Stickstoffbindung verdankt man Gerlach und Vogel (Zbl. f. Bakt. II, 8, 9, 10), welche in Reinkulturen von *Azotobacter chroococcum* folgende Assimilation feststellten:

Pro Liter N-freier Nährlösung mit 1 g Glucose . . . 7,4 mg N
„ „ „ „ „ 12 g „ . . . 127,9 „ „

Der Mittelwert des Stickstoffgewinnes betrug 8,9 mg für jedes Gramm verbrauchter Glucose; der höchste beobachtete Gewinn war 11,5 mg und übertraf somit bedeutend die entsprechenden Zahlen für den anaeroben *B. Pasteurianus* (vgl. auch die Stickstoffbindung durch Hyphomyceten, S. 142). Indessen haben sich viele andere Forscher mit der Biologie von *Azotobacter* beschäftigt und sind dabei nicht immer zu übereinstimmenden Resultaten gekommen. Während in Rohkulturen eine ausgiebige Stickstoffbindung regelmäßig erfolgte, verhielten sich die Reinkulturen verschieden, besaßen jedoch stets ein viel geringeres Stickstoffbindungsvermögen als jene. Nach S. Krzemieniewski beruht dies auf der Gegenwart von Humus in den Rohkulturen, welcher einen fördernden Einfluß noch nicht aufgeklärter Art auf den genannten Prozeß ausübt. Der Humus soll hierbei von dem Pilze weder als Kohlenstoffquelle noch als Stickstoffquelle ausgenutzt werden (Bull. Acad. Sc. Cracovie 1908).

Da Humus und Kalk in hohem Grade die Entwickelung von *Azotobacter*-Vegetationen fördern, erklärt es sich, warum Kalkböden nur wenig Stickstoffdüngung bedürfen. Die stickstoffbindenden Bakterien gedeihen sogar am besten in nitratfreien Böden, und speziell *Azotobacter* assimiliert besser freien Stickstoff als Nitrate. Es ist somit nicht ohne Bedeutung, daß *Azotobacter* mit einem Denitrifikanten, *Bacillus radiobacter*, nebst vielen anderen Bakterien in der Natur vergesellschaftet vorkommt (vgl. Stoklasa, Zbl. f. Bakt. II, 21 [1908]). Zur Kohlenstoffversorgung von *Azotobacter* sollen nach Stoklasas Untersuchungen Pentosane („Furfuroide") gut geeignet sein (vgl. jedoch Krzemieniewskis oben zitierte Arbeit).

Schizophyceen. Daß ferner gewisse *Nostoc*-Arten als Stickstoffbinder anzusehen sind, entdeckten Schloesing und Laurent, und die Fähigkeit der genannten Algen, freien Stickstoff zu assimilieren, muß als sichergestellt betrachtet werden, wenn es auch noch nicht gelungen ist, sie in völlig reinen Kulturen zu erhalten (siehe B. Heinze, Zbl. f. Bakt. II, 16). Die Quantitäten von Stickstoff, welche sie verarbeiten, sind indessen nur unbedeutend. Eine mit verhältnismäßig bedeutendem Stickstoffgewinn verbundene Entwickelung beobachtete Heinze bei *Nostoc* in folgender Nährlösung:

2,0 g K_2PO_4	10 g $CaCO_3$
0,4 „ $MgSO_4$	20 Tropfen 10proz. $FeCl_3$-Lösung
0,2 „ $CaCl_2$	1000 ccm Wasser

Eine *Nostoc*-Kultur in einem Liter dieser zuckerfreien Lösung sammelte 24 mg Luftstickstoff.

Die Stickstoffbindung durch Schizophyceen verdient besondere Aufmerksamkeit, da sie nicht von fertig gebildeten organischen Kohlenstoffverbindungen abhängig ist, sondern durch die Atmungsenergie ermöglicht wird, welche die Algen auf Kosten von selbstproduzierten Kohlehydraten entwickeln. Man hat somit allen Grund, unter den Schizophyceen die Ureinwohner der Erde zu suchen. Weitere Stützpunkte für diese Annahme gewähren vielfache Beobachtungen, daß diese Algen als die ersten Kolonisten auf Sand, entblößter humusfreier Erde u. dgl. auftreten. Ein berühmtes Beispiel bieten die Nostocaceen, welche Treub als erste Besiedler des nackten Bodens auf Krakatau in bereits dicken Schichten schon drei Jahre nach der bekannten Naturrevolution auf dieser Insel fand.

C. Endotrophe Symbionten. Eine nicht minder wichtige Rolle als die frei lebenden Organismen spielt für die Assimilation des Stickstoffs der Knöllchenbildner der Leguminosen, *Bacillus radicicola (Rhizobium leguminosarum)*. Da in allen Lehrbüchern der Pflanzenphysiologie der Lebenslauf dieser merkwürdigen Bakterie eingehend beschrieben wird, so können wir uns hier auf einige kurze Andeutungen beschränken. *B. radicicola* ist ein streng aerober Organismus, welcher, nachdem er in der Ackererde überwintert hat, in die Wurzeln junger Leguminosen eindringt und daselbst die Ausbildung größerer oder kleinerer Knöllchen veranlaßt. Im Innern der Knöllchen vermehrt sich die Bakterie rasch; dabei tritt aber bald Degeneration der Bakterien ein, indem sie zum größten Teil in stark angeschwollene, unbewegliche Mästformen übergehen, die sogenannten Bakteroiden, welche von einigen Forschern, darunter Hiltner, als Sporangieformen betrachtet werden. Nur ein Teil der Individuen lebt in normaler Weise fort, verbreitet sich nach Vermoderung der Knöllchen in der Erde und überwintert daselbst, um später wieder andere Wirtpflanzen zu infizieren. Die Bakteroiden werden dagegen mit der Zeit zerstört, indem eine plasmatische Masse — vermutlich durch ein proteolytisches Enzym gebildet — aus ihrem Innern hervorquillt und der Wirtpflanze zugute kommt. Diese Stickstoffzufuhr setzt bekanntlich die Leguminosen instand, zumal auf stickstoffarmem Erdreich, wo andere höhere Pflanzen schlecht auskommen, üppig zu wachsen. Man kann also nicht umhin, schon aus dem letzteren Umstande auf eine Stickstofffixierung durch die Knöllchenbakterien zu schließen. Die Wirtpflanze soll insofern am Vorgang teilnehmen, als sie die für *B. radicicola* schädlichen Nebenprodukte entfernt; ihre wichtigste Aufgabe bei der Symbiose ist wohl jedoch, dem Symbionten die zu seiner kräftigen Entwickelung nötigen Eiweißmengen darzubieten. Einen unzweideutigen Beweis für die Fähigkeit dieser Bakterie, Stickstoff zu binden, lieferte erst die Reinkultur von *B. radicicola*; sie gelang in der Tat erst, als gelöste Proteïnstoffe dem Pilze dargereicht wurden (Mazé, Ann. Inst. Pasteur **11**). Mazé züchtete nämlich *B. radicicola*

auf Gelatineplatten, bereitet aus einer mit 2 Proz. Saccharose, 1 Proz. NaCl, 15 Proz. Gelose und Spuren von Na_2CO_3 versetzten Infusion aus weißen Bohnen. Die Bakterie erhielt somit von Anfang an, ganz wie in den Leguminosenwurzeln, Eiweißstoffe und Kohlehydrate. Ferner wurde für gute Lüftung gesorgt. Diese Kulturen fixierten Luftstickstoff in Quantitäten, welche sich zu den ursprünglichen Stickstoffmengen des Substrates wie 2 : 3 verhielten und welche 1,3 Proz. des verbrauchten Zuckers betrugen.

In einer Bohnenbouillon, welche 2,6 Proz. Saccharose, 1 Proz. NaCl und Spuren von Soda enthielt, wurde ein Stickstoffgewinn von über 100 Proz. erreicht, wenn sich *B. radicicola* ungestört in Form von Häuten auf der Oberfläche des Substrates ausbreiten konnte.

In chemischer Hinsicht entspricht die Stickstoffassimilation der Leguminosen am meisten der Eiweißregeneration, welche Keimpflänzchen aus den Reserveproteïnen des Samens durchführen. Die Symbiose mit den Knöllchenbakterien macht eine Nitratreduktion ganz oder teilweise überflüssig. Je reicher der Erdboden an Nitrat ist, um so mehr tritt auch die Symbiose zurück, indem die Wurzelknollen an Zahl und Größe abnehmen, und es kann somit kein Zweifel darüber bestehen, daß die Leguminosen ebensowohl wie andere grüne Pflanzen Nitrate reduzieren können und bei gegebener Gelegenheit auch aus dieser Stickstoffquelle schöpfen (vgl. z. B. Nobbe und Richter, Landw. Vers.-St. 59).

Übrigens darf nicht übersehen werden, daß die Stickstoffbereicherung von nitratarmen Böden durch Leguminosensaat nicht allein der Wirksamkeit der Knöllchenbakterien zu verdanken ist, sondern auch zum großen Teil, wie Hiltner betont hat, durch die in Böden von der genannten Beschaffenheit gut gedeihenden, frei lebenden, stickstoffassimilierenden Bakterien bewirkt wird.

Stickstoffbindende Bakterien sind ferner nachgewiesen in den Wurzelknöllchen von *Alnus, Elaeagnus* und *Hippophaë*. In den Wurzelknollen von *Podocarpus* lebt dagegen ein höherer, mycelbildender Pilz, dessen Fähigkeit, Stickstoff zu binden, zwar sehr wahrscheinlich, aber noch nicht sicher bewiesen ist. Die Wurzelsymbiose bei *Podocarpus* schließt sich der endotrophen Mycorrhiza (siehe unten) sehr eng an.

2. Stickstoffbindung durch Fadenpilze.

Den bereits besprochenen Bakterien reihen sich teils einige Schimmelpilze an, besonders aber eine Anzahl von aeroben, auf vermodernden Pflanzenteilen sehr verbreiteten Pilze, welche einstweilen als *Fungi imperfecti* bezeichnet werden. Diese bisher vielleicht zu wenig beachteten Formen binden gewiß nicht unbeträchtliche Stickstoffmengen. Schon 1862 fand Jodin, daß Pilzmycelien imstande waren, in stickstofffreien, mit Zucker versetzten Nährlösungen aus der Atmosphäre Stickstoffmengen aufzunehmen, welche nach gasometrischen Messungen 6 bis 7 Proz. des gleichzeitig veratmeten Sauerstoffs betrugen.

In einer kürzlich veröffentlichten Zusammenstellung der stickstoffbindenden Pilze nennt H. Froehlich unter Ausschluß der Bakterien folgende Arten (Jb. wiss. Bot. 45): *Aspergillus niger*, *Penicillium glaucum*, *Mucor stolonifer*, *Macrosporium commune*, *Cladosporium herbarum*, *Alternaria tenuis*, *Hormodendron cladosporioides*, *Phoma Betae*, *Endococcus purpurascens*, wozu noch fünf von Charlotte Ternetz auf Ericaceenwurzeln gefundene *Phoma*-Arten kommen (Jb. wiss. Bot. 44).

Allgemeine Bedingung für eine derartige Stickstofffixierung ist die Gegenwart größerer Kohlehydratmengen im Substrat.

Bei den oben zuerst angeführten Schimmelpilzen (*Aspergillus* und *Penicillium*), welche meist auf allerhand organischem, stickstoffhaltigem Substrat leben, ist die Stickstoffbindung indessen unbedeutend und wird wohl nur im Notfall realisiert. Damit sie eintreten kann, müssen von Anfang an Ammoniumsalze anwesend sein.

Von weitergehendem Interesse sind solche Hyphomyceten (*Cladosporium* und damit verwandte Arten), welche auf totem Laub und Pflanzenresten massenhaft auftreten. Dieselben besitzen eine ausgesprochene Fähigkeit, den sonst wertlosen Humus- und Cellulosegehalt ihres Substrates als Atmungsmaterial auszunutzen; sie gewinnen dadurch hinreichend Energie, um den Mangel ihres Substrates an Stickstoffverbindungen durch Assimilation des Luftstickstoffs ersetzen zu können. Als ausgeprägte Aerobionten rufen sie keine Gärungen hervor, sondern verbrennen den Zucker durch normale Atmung. Sie können deshalb besser als der anaerobe *Bacillus Pasteurianus* mit Kohlehydraten sparen und ihre Stickstoffassimilation wird somit verhältnismäßig kräftiger als bei dieser Art. Dieselbe betrug pro Gramm Glucose:

bei *Macrosporium commune*	8,92 mg N	(Froehlich)
„ *Alternaria tenuis*	5,02 „ „	„
„ *Cladosporium herbarum*	4,38 „ „	„
„ *Hormodendron cladosporioides* . . .	2,56 „ „	„
„ *Bacillus Pasteurianus*	1,3—3 „ „	(Winogradsky)

Froehlich stellte seine Versuche mit rein gezüchteten Sporen in einer schwach sauren Nährlösung von folgender Zusammensetzung an:

0,1 g KH_2PO_4	Spuren von NaCl
0,02 „ $MgSO_4$	„ „ $FeSO_4$
5 „ Glucose	100 ccm dest. Wasser

Nach 42 Tagen hatte *Macrosporium* in dieser Lösung ein Mycel von 113,2 mg Trockengewicht ausgebildet; der Gewinn an Stickstoff aus der Atmosphäre betrug in dieser Zeit:

im Filtrat	4,55 mg
im Mycel	0,91 „
Summe .	5,46 mg

somit ungefähr 5 Proz. des Trockengewichtes.

Eine quantitative Schätzung der Stickstoffmengen, welche der Atmosphäre jährlich durch die Hyphomyceten entzogen werden, ist zurzeit nicht möglich, da der Anteil dieser Pilze an der totalen Stickstoff-

bereicherung der toten Laubmassen usw. noch nicht bekannt ist. In demselben Substrat sind ja auch stickstoffbindende Bakterien wirksam. Neuerdings haben Haselhoff und Bredemann nicht nur aus Acker- und Gartenerde, sondern auch aus Buchenlaub fünf neue *Bacillus*-Formen (*Clostridium* α bis ε) isoliert (Landw. Jb. 1906). Eine Vorstellung des totalen jährlichen Stickstoffgewinnes auf einem Substrat von Pflanzenresten geben die Resultate von Henry (Lafar, Techn. Mykol. III). Tote Eichenblätter, ein Jahr unbedeckt im Freien verwahrt, vermehrten ihren Stickstoffgehalt in dieser Zeit von 1,108 auf 1,923 Proz. des Trockengewichtes. Für Buchenblätter waren die entsprechenden Werte 0,947 und 2,246, was also mehr als eine Verdoppelung des ursprünglichen prozentischen Stickstoffgehaltes ausmacht.

Eine weitere Gruppe stickstoffbindender Pilze bilden die aus Ericaceenwurzeln isolierten *Phoma*-Arten; ob dieselben zugleich die Mycorrhizen ihrer Wirtpflanzen bilden, hat man leider noch nicht zu entscheiden vermocht (Ternetz, siehe oben). Reinkulturen in glucosehaltiger, stickstofffreier Nährlösung unter Luftzutritt zeigten, daß diese Arten die Energiequelle (Glucose) noch vollständiger ausnutzen können als die Hyphomyceten, obwohl der totale Stickstoffgewinn nicht bedeutend war. Pro Gramm Glucose assimilierte nämlich:

Phoma radicis Vaccinii	22 mg	N
„ „ *Oxycocci*	18 „	„
„ „ *Andromedae*	11 „	„

Die beiden erstgenannten Arten übertreffen sogar den *Bacillus radicicola.*

Von ganz besonderem Interesse wäre es, wenn die stickstoffbindenden *Phoma*-Arten sich wirklich als identisch mit den Mycorrhiza-Bildnern der Ericaceen herausstellen würden. Gegenwärtig ist nämlich so gut wie nichts über die eventuelle Anteilnahme der Mycorrhiza an der Stickstoffbindung bekannt. Indessen ist diese Art von Symbiose gerade bei denjenigen höheren Pflanzen sehr verbreitet, welche auf saurem und folglich nitrat- bzw. nitritarmem Erdboden — Heide und Moor — wachsen, und es liegt somit nahe, die Bedeutung der Symbiose für die Wirtpflanze auf eine Stickstoffzufuhr aus der Atmosphäre zurückzuführen. Bestätigt sich diese Annahme, so wäre damit eine weitgehende Analogie gefunden zwischen den endotrophen Mycorrhizen einerseits und der Symbiose der Leguminosen mit *Bacillus radicicola* andererseits.

Was die ektotrophen Mycorrhizen, z. B. auf unseren Waldbäumen, betrifft, so hat eine Untersuchung von A. Möller (Bot. Ber. 24) gezeigt, daß weder *Pinus silvestris*, *P. montana* noch *Quercus pedunculata* durch die Pilzdecke der Wurzeln imstande sind, sich vor Stickstoffmangel zu schützen, wenn dem Erdboden keine Stickstoffverbindungen zugeführt werden. Aber selbst wenn es sich herausstellen würde, daß sich dieser Befund auf alle ektotrophen Mycorrhizen erweitern läßt, so wäre damit noch nichts in bezug auf die Bedeutung der endotrophen

Mycorrhiza (im Sinne Franks, Pflanzenphysiologie, 2. Auflage, S. 50) für die Stickstoffbindung bewiesen, überhaupt müssen diese beiden Mycorrhiza-Typen gut auseinander gehalten werden. Es ist sogar nicht unwahrscheinlich, daß die Ericaceen und Orchideen Aminosäuren bzw. Ammoniak direkt aus dem sie bewohnenden Wurzelpilz aufnehmen und gerade dadurch eine ausgeprägte Fähigkeit erworben haben, auf Heide und Sumpfboden fortzukommen.

Zu erwähnen bleibt noch ein Fadenpilz, welcher in den Samen von *Lolium temulentum* zur Entwickelung gelangt und das einzige bis jetzt bekannte Beispiel von oberirdischen, freien Stickstoff bindenden Pilzen darstellt (siehe Hannig, Bot. Ber. **26**).

Die chemischen Vorgänge bei der organischen Bindung des freien Stickstoffs sind in experimenteller Hinsicht gar nicht durchforscht, und es dürfte deswegen noch verfrüht sein, diesbezügliche Hypothesen zu äußern. So viel läßt sich aber sagen, daß das erste Stadium wohl in keinem anderen Vorgange bestehen kann als in der Oxydation zu salpetriger Säure und schließlich Salpetersäure oder auch in einer Reduktion zu Ammoniak. In beiden Fällen kommt man zu Produkten, welche selbst sehr gute Stickstoffquellen für die pflanzlichen Organismen darstellen. Der bestimmende Faktor, welcher entscheidet, ob das erste Assimilationsprodukt in Salpetersäure oder in Ammoniak besteht, ist offenbar die Konzentration des Sauerstoffs. Der Anaerobiont *Bacillus Pasteurianus* bildet zweifellos primär Ammoniak, welches dann durch die aeroben Nitrifikationsbakterien in Nitrat übergeführt werden kann. Die stickstoffbindenden Hyphomyceten auf vermoderndem Laub bilden dagegen vielleicht primär Nitrit. Man versteht danach auch, daß die Denitrifikationsbakterien anaerob leben; weil sie eine Reaktion ausführen, welche der durch die Nitrifikationsbakterien bewirkten entgegengesetzt ist, so müssen sie auch in bezug auf die Sauerstoffkonzentration unter den entgegengesetzten Bedingungen arbeiten.

Literatur über die Bindung des freien Stickstoffs: Vogel, Zbl. f. Bakt. II, **15**, 33 (1906), und P. Vageler, Die Wissenschaft (Sammlung naturwiss. u. mathematischer Monographien), Heft 26, Braunschweig 1908. Stickstoffassimilation der Bakterien: F. Löhnis, Zbl. f. Bakt. II, **14**.

Kap. III. Assimilation der Mineralstoffe.

Von der nunmehr recht weit entwickelten Vorstellung über den Gehalt der Pflanzen an notwendigen und zufälligen Aschenbestandteilen, welche im letzten Kapitel des ersten Teiles zusammengestellt worden sind, hat die Forschung noch einen weiten Weg zurückzulegen, bis sie zu einer klaren Einsicht gelangt teils in die Art und Weise, wie unorganische Pflanzenstoffe der lebenden Substanz einverleibt werden, teils in die Umsetzungen, welche die Mineralstoffe im Pflanzenkörper erfahren.

Im wesentlichen beruhen die Lücken in unserer Kenntnis dieses Gebietes darauf, daß wir über die physiologischen Aufgaben der Mineralstoffe und ihre Rolle im Stoffwechsel nur wenig wissen.

Verhältnismäßig am vollständigsten beantwortet und der experimentellen Prüfung am leichtesten zugänglich ist die Frage, in welcher Form anorganische Stoffe vom Pflanzenorganismus aufgenommen werden und durch welche Anordnungen ihre Absorption ermöglicht wird. Im folgenden müssen wir uns deshalb bei der besonderen Betrachtung jedes einzelnen Grundstoffs vorzugsweise an diese Fragen halten. In bezug auf die morphologische Seite des Absorptionsmechanismus verweisen wir auf die pflanzenphysiologischen Lehrbücher.

Stickstoff. Aus der detaillierten Darstellung der Stickstoffassimilation im vorigen Kapitel rekapitulieren wir, daß dieser Grundstoff außer in organischer Bindung auch unter verschiedenen Umständen entweder als Nitrat, Nitrit, Ammoniumsalz oder frei in Gasform assimiliert werden kann. Für die höheren Pflanzen erwiesen sich die Nitrate als die geeignetste Stickstoffquelle, obwohl am Nitratstickstoff starke Veränderungen vor sich gehen müssen, bevor er in das Eiweißmolekül einverleibt werden kann. An und für sich sind die Ammoniumsalze wenigstens im gleichen Grade zur Deckung des Stickstoffbedarfs geeignet, aber einerseits haben die Kulturgewächse in bezug auf Ammoniak vielleicht allzu kräftige Konkurrenten in den Nitrifikationsbakterien, andererseits kann bei den geringeren Konzentrationen, in welchen sie ertragen werden, die Zufuhr dieser Salze nur schwer mit dem Bedarf üppig vegetierender Pflanzenformen gleichen Schritt halten. Für Gräser haben sich dagegen die Ammoniumsalze als vollständig zureichende Nahrungsquelle erwiesen, und es liegt nahe, diesen Umstand mit der Armut der Blätter an Oxalsäure in Zusammenhang zu bringen; da die Gräser folglich nicht imstande sind, die Kationen der Nitrate, speziell das Calcium, in unlöslicher Form schnell zu entfernen, besitzen sie nicht die Fähigkeit, eine reichlichere Nitratzufuhr in demselben Grade wie viele andere Pflanzen auszunutzen. Gerade diesen Neutralisationsprozeß wird man als erste Bedingung für die Assimilation von größeren Nitratmengen ansehen müssen. Sehen wir von den Nitratbakterien ab, so wird alles Nitrat den Pflanzen von außen zugeführt. In den Samen findet man keine Nitrate. Zuweilen kommt eine wirkliche Aufspeicherung von Nitraten zustande, z. B. in *Amarantus* (15 Proz. des Trockengewichtes), *Urtica* und *Chenopodium*.

Schwefel. Die zweifellos gewöhnlichsten Verbindungen, in welchen der Schwefel aufgenommen wird, sind die Sulfate, somit die höchst oxydierten Salze dieses Grundstoffs. Im Pflanzenkörper finden wir den Schwefel hauptsächlich in organischen Schwefelwasserstoffderivaten (den Cystinkomponenten des Eiweißes und Sulfiden) und in Senfölen, welche Abkömmlinge des Schwefelkohlenstoffs sind. Offenbar führen also die Pflanzen eine Sulfatreduktion aus, welche in vieler Hinsicht ein Seiten-

stück zur Nitratreduktion bildet und wie diese mit dem Übergang der Kationen in neue Pflanzenstoffe verknüpft sein muß. Das Schicksal der Sulfatkationen in der Pflanze näher festzustellen, ist um so schwieriger, als es sich nur um Mengen handelt, welche im Verhältnis zu den bei der Nitratassimilation in Betracht kommenden klein sind. Der Schwefelgehalt des Eiweißes beträgt nämlich nur $^1/_{30}$ bis $^1/_{10}$ des Stickstoffgehaltes. Die aufgenommenen Sulfate dürften vorwiegend aus den Calcium-, Magnesium- und Kaliumsalzen bestehen. Nicht untersucht, aber sehr wahrscheinlich ist, daß die höheren Pflanzen auch Cystin in der gleichen Weise wie schwefelfreie Aminosäuren assimilieren können, und daß Keimlinge ihren Schwefelvorrat aus den Reserveorganen in Form von Schwefelwasserstoff erhalten, welcher dem Cystin entstammt. Die Verarbeitung des Schwefelwasserstoffs muß dann aber stets schnell und vollständig erfolgen, da diese Verbindung sogar in sehr geringen Konzentrationen ein heftiges Protoplasmagift ist.

Auch in bezug auf Schwefel erweisen sich die Pilze im Besitze sehr umfassender Assimilationsmöglichkeiten. Hefe reduziert sowohl Sulfate als Thiosulfate zu Schwefelwasserstoffderivaten und verarbeitet außerdem schwefelhaltige Eiweißkomponenten (Cystin?). Im letzteren Falle dürfte zuerst eine Abspaltung des Schwefels einsetzen, analog der Desamidierung der Aminosäuren (siehe Kap. VI). Wenigstens haben dem Verfasser einige orientierende Versuche gezeigt, daß Dauerhefe, sowohl durch Acetonbehandlung wie durch Erhitzen dargestellt, die Fähigkeit besitzt, aus Cysteïn Schwefelwasserstoff abzuspalten. Wird Schwefel in derartiger organischer Bindung resorbiert, so fällt die Reduktion fort und es ist nur mehr die Kondensation erforderlich. Indessen bot Czapek Schimmelpilzen mit Erfolg auch höher oxydierte organische Schwefelverbindungen, wie Salze von Sulfosäuren, dar. So wurde Ammoniumoxymethansulfonat von *Aspergillus niger* resorbiert.

Während, wie erwähnt, Schwefelwasserstoff für höhere Pflanzen ein starkes Gift ist, können Pilze diesen Stoff nicht nur als Schwefelquelle ausnutzen, sondern ihn auch als Atmungsmaterial in weit größerem Maßstabe verbrauchen. Ein bekanntes Beispiel von Schwefelwasserstoffveratmung liefert die Schwefelbakterie *Beggiatoa*, deren eigentümliche, in wichtigen Punkten mit derjenigen der Nitrit- und Nitratbakterien analoge Lebensweise von Winogradsky erforscht worden ist. *Beggiatoa* hat die Fähigkeit, die Oxydation des Schwefelwasserstoffs zu Schwefel und diejenige des Schwefels zu Schwefelsäure durchzuführen, zwei exotherme Reaktionen, welche durch die folgenden Formeln dargestellt werden:

$$H_2S, aq. + O = H_2O + S + aq. + 61\,000 \text{ cal.} \quad (1)$$

$$S + 3\,O + aq. = H_2SO_4, aq. + 142\,500 \text{ cal.} \quad (2)$$

Hierdurch gewinnt *Beggiatoa* die erforderliche Lebensenergie. Ebensowenig wie die Salpeterbakterien kann *Beggiatoa* diese spezifischen anorganischen Verbrennungsreaktionen gegen Oxydationen solcher organischer Stoffe austauschen, welche sonst in der Regel von den Pflanzen

veratmet werden. Zum Fortkommen der Bakterie ist somit eine einigermaßen regelmäßige Zufuhr von Schwefelwasserstoff erforderlich, wie sie z. B. in verwesenden Tangmassen an Meeresufern stattfindet. Ist diese Zufuhr reichlich, so werden Schwefelkörner im Zellinhalt abgeschieden, ist sie knapp, so werden diese Körner wieder aufgelöst und schließlich zu Schwefelsäure oxydiert. Für beide Prozesse ist ferner eine passende Sauerstoffkonzentration notwendig, welche von der Bakterie vermöge ihrer Selbstbeweglichkeit aufgesucht werden kann.

Noch stärker als die im vorhergehenden Falle in Betracht kommenden sind die Schwefelwasserstoffkonzentrationen, welche von einigen rot gefärbten Bakterien, z. B. *Chromatium*-Arten, aufgenommen und verarbeitet werden. Im Gegensatz zu *Beggiatoa* leben diese Formen im Lichte; in schwefelwasserstoffreicher Umgebung finden sie zwar nicht genug Sauerstoff zur Oxydation des Schwefelwasserstoffs, aber der Mangel wird nach Winogradsky durch die assimilierende Wirksamkeit einiger mit ihnen assoziierten grünen Mikroben beseitigt. Engelmann nahm an, daß rote Schwefelbakterien selbst imstande seien, Kohlensäure zu assimilieren und sich hierdurch die zur Oxydation des Schwefelwasserstoffs erforderliche Sauerstoffmenge zu verschaffen; eine endgültige Entscheidung dieser Frage steht indessen noch aus.

Die Assimilation des **Phosphors** gestaltet sich relativ einfach, da der Phosphor von den Organismen streng genommen nur in einer einzigen Verbindung aufgenommen wird, nämlich als Phosphorsäure, und seine Bahn innerhalb des Pflanzenkörpers auch in dieser Form durchläuft. Von außen wird diese Säure in ionisierbarem Zustande aufgenommen; einmal in den Organismus gelangt, tritt sie jedoch mit verschiedenen organischen Resten zu komplexen Phosphorsäuren zusammen (siehe Teil I, S. 35, 186, 205), welche unentbehrliche Bestandteile in gewissen Eiweißkörpern (Nucleoproteïden und Nucleoalbuminen), in Lecithinen und Phosphatiden und im Phytin sind. Der Entdecker der letztgenannten Verbindung, Posternak, deutete dieselbe als direktes Kondensationsprodukt von Phosphorsäure mit dem „ersten Assimilationsprodukt des Kohlenstoffs", Formaldehyd, und die Phytinbildung sollte mit der photochemischen Wirksamkeit der Chloroplasten in unmittelbarem Zusammenhange stehen. Es ist jedoch nunmehr kaum zweifelhaft, daß Phytin ein Derivat des Inosits, nicht des Formaldehyds ist, insofern nur Inosit abgespalten werden kann (vgl. Winterstein, H. 58). Immerhin bestätigt sich das Auftreten von Phytin in frühzeitigen Stadien (Frau Balicka Iwanowska, Bull. Acad. Sc. Cracovie 1906, S. 616), und es wäre deshalb einer näheren Prüfung wert, ob nicht die künstlich noch nicht durchgeführte Synthese des Inosits im Pflanzenkörper tatsächlich unter Vermittelung von Phosphorsäure eintritt. Man wird sich dann vorstellen, daß Formaldehyd zuerst mit Phosphorsäure zusammentritt und dadurch sich leichter, sogar unter Ringschluß kondensieren läßt.

Allerdings dürfte die Phosphorassimilation nicht auf grüne Blätter beschränkt sein, sondern in jeder lebensfähigen Zelle stattfinden können.

Es ist ja auch unwahrscheinlich, daß Phytin stets das erste Assimilationsprodukt der Phosphorsäure sei, da gleichfalls Lecithin in Frage kommen kann.

Selbstverständlich können organische Phosphorsäureverbindungen, wie Glycerinphosphorsäure, mit Leichtigkeit resorbiert werden.

Nur ein äußerst geringer Teil der in Samen, Blättern und im Holz vorkommenden Phosphorsäure kann direkt mittels der gewöhnlichen Reaktionen auf Phosphationen nachgewiesen werden. Wünscht man Auskunft über die Bindungsweise des Phorphors im Eiweiß zu erhalten, so bedient man sich einer gelinden Hydrolyse mittels Verdauungsenzymen. In Lösung gehen dann die Phosphorsäurekomponenten der Nucleoalbumine, während in dem unangreifbaren Rest die Phosphorsäurekomplexe der Nucleoproteïde zurückbleiben.

Die Phosphorsäure, welche, wie erwähnt, in ruhenden Samen beinahe ausschließlich organisch gebunden ist, wird bei der Keimung zum größten Teil in Freiheit gesetzt („mineralisiert"), wohl zufolge der Aktivität hydrolysierender Enzyme. Man hat gefunden, daß gewisse Schimmelpilze sogar Nucleïnsäuren (Thymonucleïnsäure) zu spalten vermögen und ihr die Phosphorsäure entziehen (Iwanoff, Arb. d. St. Petersburger naturf. Ges. 34 [1904]). Umgekehrt vermehren verletzte Zwiebeln von *Allium cepa* im Dunkeln ihren Eiweißphosphor in demselben Maße wie ihren Eiweißstickstoff, woraus auf Nucleoproteïdsynthesen geschlossen werden kann. Vielleicht ist die Verarbeitung von Phosphaten überhaupt auf junge, wachsende Pflanzenteile beschränkt, wo bekanntlich die Masse der Zellkerne verhältnismäßig groß ist. Beim Wiederaufbau zu organischen Phosphaten bleibt stets ein Teil der Säure in Freiheit, indem sich offenbar ein gewisser Gleichgewichtszustand zwischen freier und organisch gebundener Phosphorsäure einstellt. Wird dann der phosphorhungernden Pflanze neue Phosphorsäure von außen dargeboten, so läßt sich demgemäß eine Vermehrung von Phytin, Lecithin und Nucleoproteïden beobachten (Frau Balicka, l. c.). Sobald die äußere Phosphorzufuhr aufhört, kommt wieder die entgegengesetzte Reaktion, nämlich eine partielle Spaltung in freie Phosphorsäure, zum Vorschein.

Viele Gewächse scheiden Phosphor in älteren Teilen (Blättern, Holz u. a., siehe Teil I, Kap. 25) in Form unlöslicher Phosphate aus.

Zum allergrößten Teil holen die Pflanzen ihren Phosphor aus wasserunlöslichen Phosphaten, besonders Apatit. Unlösliches Calciumphosphat, $Ca_3(PO_4)_2$, wird direkt von den Sekreten der Wurzelhaare aufgelöst. Bei anderen Phosphaten, z. B. $AlPO_4$, ist dies nach Czapek dagegen nicht der Fall; indessen zeigt die Erfahrung, daß solche Phosphate in irgend einer anderen, wohl noch nicht völlig klargestellten Weise aufgelöst und resorbiert werden; es sei hier wiederum auf den phosphatlösenden Einfluß von „physiologisch sauren" Salzen, wie Ammoniumsulfat, erinnert (S. 135). Experimentelle und theoretische Studien über die Löslichkeit der verschiedenen Calciumphosphate verdankt man Schloesing und A. Rindell (Helsingfors 1899).

Chlor wird von den Pflanzen allgemein aufgenommen, offenbar aber nur deswegen, weil die Absorption seiner leicht diffusiblen, überall im Erdboden anwesenden Salze sich nicht vermeiden läßt. Notwendig ist dieses Element an und für sich dagegen wohl nie. Eine Ausnahme von dieser Regel glaubte man zwar lange in dem Buchweizen erblicken zu dürfen (Nobbe und Siegert, Landw. Vers.-Stat. 4, 7, 13); indessen haben ergänzende Untersuchungen von A. Mayer (J. f. Landw. 1901) gezeigt, daß auch hier das Chlorion nicht unentbehrlich ist, und der in diesem und anderen Fällen beobachtete schädigende Einfluß des Chlormangels ist wohl auf Störungen der Gleichgewichtsverhältnisse im Nährsalzgemisch zurückzuführen (vgl. S. 157). Auch hat man bis jetzt noch keinen chlorhaltigen Pflanzenstoff isolieren können, weshalb jeder Anhaltspunkt über eventuelle Umsetzungen mit den organischen Komponenten des Pflanzenkörpers fehlt. Vermutlich finden solche auch überhaupt nicht statt, und man ist dann eigentlich nicht berechtigt, von einer Chlorassimilation zu sprechen. Vom Kern ist Chlor immer ausgeschlossen (Macallum).

Als Halophyten bilden sich nur solche Arten aus, welche ohne Schaden starke Chloridkonzentrationen vertragen können. Die Pflanzen verfügen nämlich über keine Kationen, welche das Chlor in unlöslicher Form abscheiden könnten, und vermögen auch nicht auf irgend einem anderen chemischen Wege lästige Chlorkonzentrationen zu entfernen.

Den Halophyten schreibt man gewöhnlich xerophile Ausbildung zu, und es läßt sich wirklich nicht in Abrede stellen, daß ihre Transpiration stark herabgesetzt ist, wie bei den ihnen im äußeren Habitus sehr ähnlichen Succulenten. Die übereinstimmende Ausbildung in beiden Fällen läßt sich wahrscheinlich auf analoge Ursachen zurückführen. Nun verdanken die Halophyten zweifellos ihre Succulentstruktur in erster Linie einem verhältnismäßig reichlichen Gehalt an gelösten Salzen, und zwar vorzüglich Chlornatrium. Jedenfalls hinterlassen sie meist äußerst kochsalzreiche Aschen — bei einigen Formen steigt der Chlorgehalt gewisser Organe sogar bis zu fast 50 Proz. der Asche (*Aster tripolium, Chenopodium maritimum*; Wolffs Aschentabellen). Wie die genannten Vertreter der Seestrandflora liefern auch die fleischigen Halophyten der Salzsteppen Aschen mit einem hohen Chlorgehalt. Man ist zu dem obigen Schluß um so mehr berechtigt, als die Züchtung von normal kochsalzreichen Strandhalophyten in chlorfreien Nährlösungen die fleischige Ausbildung stark beeinträchtigt. Es gelang Batalin, einen so ausgeprägten Halophyten wie *Salicornia herbacea* ohne Chlornatrium zur vollen Entwickelung zu bringen (Bot. Zbl. 21, 27), aber die Individuen hatten nicht ihr gewöhnliches fleischiges Aussehen, sondern wurden dünner, dunkelgrün und undurchsichtig. Einen Einfluß in entgegengesetzter Richtung konnte Lesage konstatieren, als er Binnenlandpflanzen unter Zusatz von Chlornatrium in wechselnden Konzentrationen züchtete (Rev. gén. Bot. 2 [1890]); in der Natur läßt er sich an solchen Arten der Binnenlandflora beobachten, welche zum Seestrande hinausdringen können und dort besondere Spielarten ausbilden. Obwohl quantitative Vergleiche zwischen der Zusammensetzung der Asche bei diesen Nichthalophyten und bei deren Strandformen, soweit dem Verfasser bekannt, nicht vorliegen, so kann wohl nicht bezweifelt werden, daß letztere entschieden mehr Chlornatrium enthalten als die ersteren.

Mit den fleischigen Strandpflanzen haben die Succulenten des Binnenlandes in physiologischer Hinsicht den Reichtum an gelösten Salzen gemein; letztere enthalten öfters Salze der Apfelsäure (saures Calciummalat bei den Crassulaceen), bei den *Stapelia*-Arten findet man saure Calciumphosphate, in anderen Fällen noch andere Säuren. Diese Salze werden also zur Ausbildung der fleischigen Struktur bei letztgenannten Pflanzen ebenso beitragen, wie die Chloride dies nach dem oben Gesagten in Halophyten tun.

Eine Anhäufung dieser löslichen Salze muß nämlich den inneren osmotischen Druck steigern (vgl. Kap. IX). Hierbei soll doch nicht vergessen werden, daß auch andere Umstände zur fleischigen Ausbildung in wechselndem Grade beitragen können, besonders der Schleimgehalt vieler Succulenten. Einen hydrophilen Zug läßt die Organisation gewisser Halophyten dadurch erkennen, daß ein Auspressen von Saft durch Hydathoden stattfindet. In gewissem Grade wird so die durch schwache Transpiration herabgesetzte Nahrungszufuhr beschleunigt, ohne eine entsprechende Anhäufung von Chloriden herbeizuführen; diese werden nämlich wieder ausgepreßt, nachdem nützliche Bestandteile des Wurzelstromes resorbiert worden sind. Notwendig ist das Chlor nicht einmal für Halophyten, wie bereits erwähnt, und sehr wahrscheinlich auch nicht für Meeresalgen.

Die **Kieselsäure** kann in kolloider Form schwerlich die Plasmahaut durchdringen; wird sie aufgenommen, so kann dies nur in Form von Alkalisilikaten geschehen, oder unmittelbar nachdem sie aus Silikaten durch andere Säuren frei gemacht worden ist. Eine langsame Zersetzung vieler Doppelsilikate (Feldspate) findet in der Natur unter Einwirkung der Kohlensäure und des Wassers ständig statt, und diese Verwitterung wird durch die Säurewirkung der Wurzeln noch erheblich beschleunigt. Bei der natürlichen Verwitterung bleibt jedoch die Kieselsäure in Form von unlöslichen Silikaten (Aluminiumsilikat) zurück; soll also eine Resorption dieser Silikate durch Pflanzen stattfinden können, so muß die Kieselsäure in irgend einer Weise vorher in Lösung gebracht werden, sei es durch chemische Umsetzungen im Erdboden selbst, sei es unter Mitwirkung der Wurzelsekrete. Welchem von diesen beiden Prozessen der Vorrang gebührt, wissen wir freilich nicht; ebensowenig sind wir über die Mittel zum Auflösen der Kieselsäure unterrichtet, über welche die Pflanzen eventuell verfügen. Jedenfalls wäre es ohne die Annahme einer spezifisch wechselnden Fähigkeit dieser Art schwer zu verstehen, wie die auffallende Speicherung von Kieselsäure bei vielen Gewächsen (Adlerfarn, Schachtelhalmen, Diatomeen) stattfinden kann.

Das **Kalium** gehört zu den allerwichtigsten und allgemeinsten Mineralbestandteilen in den Pflanzen. Die starke selektive Absorption von Kalium in den Pflanzen hängt zum Teil mit der Fähigkeit der Ackererde zusammen, gelöste Kaliumsalze in ungleich höherem Grade zurückzuhalten als die Natriumsalze. Durch direkte vergleichende Versuche hat Berthelot dieses verschiedene Bindungsvermögen des natürlichen humosen Bodens gegenüber Kalium-, Natrium- und Calciumsalzen illustriert (C. r. **141**). Die stärkere Absorption des Kaliums soll zum Teil auch dadurch zustande kommen, daß dieses Metall das Natrium und noch mehr das Calcium einerseits aus Doppelsilikaten, andererseits aus Humaten zu vertreiben und deren Platz einzunehmen vermag (Jost, Vorles., 2. Aufl., S. 104).

Zu diesen außerhalb der Pflanze wirksamen Umständen, welche die Zufuhr von Kalium erleichtern, kommen noch andere, in der Pflanze

selbst vorhandene; diese sind in den Löslichkeitsverhältnissen der organischen Kaliumverbindungen zu suchen. Allerdings scheinen noch keine exakten Vergleiche zwischen den Löslichkeiten von Kalium- bzw. Natriumsalzen von Eiweißkörpern vorzuliegen, obwohl derartige Untersuchungen unschwer ausführbar wären und zur Beleuchtung wichtiger Fragen beitragen würden. Indessen spricht schon jetzt alles dafür, daß hier wie in allen bekannten Fällen die Kaliumverbindungen die bedeutend schwerer löslichen sind. Wenn dies der Fall ist, so müssen bereits beim Zusammentreffen zwischen Kaliumsalzen und der Hautschicht des Protoplasmas Umsetzungen eintreten, welche erklären, weshalb das Kalium dem lebenden Eiweiß auf seinen Bahnen in der Pflanze folgt und den Meristemen zugeführt wird.

Nach Macallums Untersuchungen kommt Kalium nicht im Kern, nur im Cytoplasma vor, wo seine jedenfalls wichtige Rolle jedoch ganz unbekannt ist. Bei *Spirogyra* und *Zygnema* ist es auf die an den Chromatophor grenzende Schicht beschränkt. Allgemein scheint Kalium sich da anzusammeln, wo Neubildungen stattfinden, z. B. an den Punkten, wo Seitenschößlinge der Algen später auswachsen.

Daß die Zelllipoide (Teil II, S. 11) eine größere Rolle bei der Regulierung der Kalium- und Natriumaufnahme spielen, ist wenig wahrscheinlich, da das Natrium diese Stoffe vermutlich wenigstens ebenso leicht passiert wie das Kalium. Nur für den Fall, daß Lecithin, Phytosterine usw. selbst mit Kaliumsalzen Verbindungen bilden könnten, welche schwerer löslich sind als die entsprechenden Natriumderivate, würde man einen solchen Einfluß annehmen, und zwar würde man denselben an Stelle der auswählenden Wirksamkeit des Plasmas treten lassen. Eine experimentelle Aufklärung der Frage steht noch aus.

Die großen Unterschiede zwischen der Absorption der beiden in Rede stehenden Alkalimetalle können kaum aus den Verschiedenheiten in der Wanderungsgeschwindigkeit der Metallionen abgeleitet werden, und auch wohl nicht aus ihrer verschiedenen Basizität. Der Unterschied in der Hydrolyse von Kalium- und Natriumsalzen ist allzu unbedeutend. Bei unzureichender Kaliumzufuhr kann dieses Metall als Pflanzennahrungsstoff in einem gewissen Grade durch Natrium ersetzt und bei der Salzbildung mit Eiweißkörpern nach dem Massenwirkungsgesetz vertreten werden.

Versuche mit reinen Rubidiumsalzen haben gezeigt, daß diese bei gewissen Bakterien völlig und bei anderen niedrigeren Pilzen wenigstens teilweise die Kaliumsalze ersetzen können. Eine Sporenbildung hat man allerdings nicht mit ihnen erzielen können, und in größeren Dosen haben sie sich als giftig erwiesen (Benecke, Bot. Ztg. 65, I).

Auch diese Befunde lassen sich als Gleichgewichtsstörungen deuten, welche infolge der geringeren Löslichkeit der Rubidiumsalze eintreten und somit denen durch Natriumsubstitution hervorgerufenen entgegengesetzt sind. Für höhere Pflanzen, deren Stoffwechsel im allgemeinen bedeutend strenger fixiert ist als derjenige der niedrigeren Formen, ist das Rubidium erheblich giftiger als für die Pilze.

Das **Natrium** kann der Pflanze als teilweiser Ersatz für Kalium zugute kommen; bei reichlichem Vorrat an Kali ist es bedeutungslos. Die Natriumsalze werden aus dem Erdboden rasch ausgewaschen, und das Metall sammelt sich, an Chlor gebunden, im Meere. Auch innerhalb der Pflanze folgt das Natrium in jeder Hinsicht dem Chlor (siehe oben), und ebensowenig wie Chlor kann das Natrium im Pflanzenkörper organisch gebunden oder in schwer löslicher Form aufgespeichert werden. Starke Natriumkonzentrationen in den Geweben geben zur Ausbildung einer fleischigen Struktur Anlaß, die wir bereits bei den Halophyten erwähnt haben (S. 149); eine solche tritt mehr oder weniger ausgeprägt bei allen natriumreichen Pflanzen, wie z. B. Spinat und Rüben, hervor. Es zeigt sich also, daß sowohl Natrium wie Chlor einen formativen Einfluß auf die Salzpflanzen ausüben.

Calcium nimmt unter den unentbehrlichen Aschenbestandteilen den letzten Platz ein. Dies geht bereits daraus hervor, daß eine ganze Anzahl von Pilzen, besonders niedrigen, und Algen (nicht aber *Spirogyra* und *Vaucheria*) ohne Calcium gut fortkommen können. Auch kennen wir noch keine Pflanzenstoffe, deren vitale Bedeutung durch ihren Calciumgehalt bedingt wäre. Die Calciumsalze von Reserveproteïnen, welche in Samen enthalten sind, dürften als solche keine Rolle spielen, sondern vor ihrer weiteren Verwandlung dissoziiert werden. Im Cytoplasma läßt sich Calcium direkt nachweisen; Macallum glaubt auch, auf die Gegenwart in der Kernmembran schließen zu dürfen; die Anwesenheit des Calciums in den Kernen hatte schon früher O. Loew angenommen.

Nicht unwahrscheinlich ist die Vermutung von Schimper, daß die Notwendigkeit des Calciums für höhere Pflanzen mit seiner Fähigkeit zusammenhängt, die stark saure Oxalsäure und ihre Homologen als schwer lösliche Salze zu fällen. Vielleicht ist das Calcium nicht immer im Pflanzenreich ebenso unentbehrlich gewesen wie jetzt; im Gegenteil deutet gerade das von anderen niedrigeren Algenformen abweichende Verhalten der kräftig assimilierenden Grünalgen *Spirogyra* und *Vaucheria* darauf hin, daß die vollständige Abhängigkeit der Pflanzen von Calcium eine erst allmählich, und zwar in Zusammenhang mit der Assimilation erworbene Eigenschaft ist. Man wird dann davon ausgehen, daß mit zunehmender Organisationshöhe Nitrate als Stickstoffquelle immer mehr zur Anwendung gekommen sind und daß sich dadurch die Notwendigkeit ergeben hat, das Kation der Nitrate unschädlich zu machen. Da als Kation Calcium in erster Linie in Betracht kommt, so konnte dieses Ziel durch eine vermehrte Oxalsäureproduktion erreicht werden. Nachdem nun einmal die Pflanze diesem Arbeitsmodus folgt, ist Kalk erforderlich, wenn nicht die Oxalsäure der Pflanze schädlich werden soll. Einen Einfluß bis jetzt nicht aufgeklärter Art soll Calcium als Aktivator der enzymatischen Pectatausfällung in Zellwänden ausüben (Teil II, S. 62).

Das alte Problem, weshalb kalkfeindliche Pflanzen nicht auf kalkhaltigem Boden gedeihen, ist in letzter Zeit durch eine richtige

Würdigung der chemischen Einflüsse seiner Lösung erheblich näher gerückt worden, und es sprechen nunmehr starke Gründe dafür, daß der schädliche Einfluß des Kalkbodens ein in chemischer Hinsicht indirekter ist. Kalkscheue Bäume sammeln bereits auf kieselreichem Boden verhältnismäßig große Kalkmengen an; auf kalkreichem Boden macht sich dann ihre Unfähigkeit, eine starke Kalkaufnahme zu verhindern, geltend und beeinträchtigt nach dem Gesetz der Massenwirkung die Absorption der übrigen notwendigen Metalle, besonders des Kaliums und des Eisens. Solche Arten werden auf Kalkböden chlorotisch (Roux) und zeigen zuweilen einen ungewöhnlich niedrigen und unzureichenden Kaliumgehalt (Fliche und Grandeau, Ann. Chim. Phys. 1873). Wo ausnahmsweise kalkscheue Bäume, wie die Kastanie, auf kalkreichen Stellen gediehen, fand Arnold Engler (in der Schweiz) den Erdboden außergewöhnlich kaliumreich (Bot. Zbl. 89).

Alle natürlichen Calciumverbindungen mit Ausnahme des giftigen Flußspats können von den Pflanzenwurzeln aufgenommen und resorbiert werden.

Der Anlaß zur Kalkfeindlichkeit der Sphagnaceen ist unbekannt; vielleicht ist sie darin zu suchen, daß der niedrige Kaliumgehalt keine weitere Verminderung erfahren darf (vgl. Teil I, S. 213).

Die absolute Notwendigkeit des **Magnesiums** für alle Gewächse hat noch keine zureichende Erklärung gefunden. Nur bei den grünen Pflanzen können wir einen Anlaß hierzu in dem Magnesiumgehalt des Chlorophylls erblicken. Da man weiß, daß das Metall streng dem meristematischen Eiweiß folgt, wird man zur Vermutung geführt, daß Proteïne Magnesium wie Kalium unter Bildung schwer löslicher Stoffe aufnehmen können, Verbindungen, welche zwar noch nicht bekannt, aber in einer oder anderen Weise zur Aufrechterhaltung der charakteristischen Reaktionsfähigkeit notwendig sind. Diese wichtige Rolle spielen jedoch kaum die Edestine der Aleuronkörner, welche gewöhnlich als Beispiele magnesiumhaltiger Eiweißstoffe angeführt werden; man könnte dann mit demselben Rechte dem Calcium diese Rolle zuteilen, welches sich ebenfalls im Reserveeiweiß vorfindet, obwohl es für die Umsetzungen im entwickelungsfähigen Eiweiß geringe Bedeutung hat. Trotz der Ähnlichkeit im Vorkommen kann die hervorragende Wichtigkeit des Magnesiums und des Kaliums für die Erhaltung des Protoplasmas auf ganz verschiedenen Umständen beruhen. Das Magnesium geht eine Menge komplexer Verbindungen ein, welche wohl geeignet sein können, den Aufbau von Eiweißmolekülen zu vermitteln. Als Kation ist es dagegen erheblich zu schwach, um sich bei der Neutralisation von Eiweiß, besonders in Gegenwart von Kalium, geltend zu machen. Nun hat man zwar in neuerer Zeit auch die Vermutung ausgesprochen, daß ähnliche Kaliumkomplexe in der Pflanze vorkommen (Stoklasa, Z. f. d. landw. Versuchsw. Österreichs 1908), indessen fehlen bis jetzt die rein chemischen Stützpunkte für diese Annahme, welche nach dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse wenig wahrscheinlich ist. Bekanntlich ist das

Kaliumhydroxyd stärker als alle anderen im Pflanzenreich vorkommenden Basen, und seine Fähigkeit zur Komplexbildung muß demgemäß sehr schwach sein.

Die meisten Magnesiumsalze sind leicht löslich, und ihre Aufnahme aus der Umgebung bietet der Pflanze keinerlei Schwierigkeit.

Die vitale Bedeutung des **Eisens** für die Pflanzenwelt fällt vermutlich teilweise mit derjenigen des Magnesiums zusammen, insofern beide die Fähigkeit besitzen, mit gewissen Eiweißkörpern — Nucleoproteïden — in komplexe Bindung zu treten (Teil I, S. 186). Das so gebundene, sogenannte „maskierte" Eisen des Chromatins kann am sichersten durch die Glycerinsulfidmethode Macallums nachgewiesen werden (Erg. d. Physiol. 7). Man hat auch vielfach dem Eisen die Rolle eines Sauerstoffkatalysators bei Atmungsreaktionen und anderen Oxydationen zugeschrieben; wäre aber dies die Hauptaufgabe des Eisens, so ist es schwer einzusehen, warum es nicht vollständig durch das Mangan ersetzbar ist. Das Eisen, welches in die Pflanze gelangt, wird gewöhnlich aus schwer löslichen Verbindungen, besonders aus Ferrocarbonat aufgenommen, welche durch die Wurzelsäuren aufgelöst werden; bekanntlich wird neutrales Ferrocarbonat ähnlich wie Calciumcarbonat von Kohlensäure in lösliches saures Carbonat übergeführt. Möglicherweise tragen auch niedrige Fettsäuren (Ameisensäure, Essigsäure usw.) wenigstens in gewissen Fällen zur Eisenabsorption bei. Auch für Nährlösungen wendet man mit Vorteil feste Eisenverbindungen, wie Eisenphosphat, an (v. d. Crone, Diss., Bonn 1904).

Mangan kann, wenn es auch ein ausgezeichneter Sauerstoffüberträger ist und oft bei der Wirkung der sogenannten Oxydasen beteiligt ist, doch nicht vollständig das Eisen ersetzen, was damit zusammenhängen dürfte, daß dem Mangan die wichtige Eigenschaft des Eisens, mit Eiweißstoffen Komplexe zu bilden, anscheinend fehlt. In der Natur treffen die Pflanzen vermutlich vorzugsweise teils das unlösliche Manganperoxydhydrat, welches seinerseits durch verschiedene Reduktionsmittel in leichter lösliche Mangansalze übergeführt wird, teils Mangancarbonat oder -silikat, welche allmählich durch Kohlensäure aufgelöst werden. Die Resorption dieses Metalles gestaltet sich also ungefähr ähnlich derjenigen des Eisens.

Macht man die wahrscheinliche Annahme, daß die Hauptmassen von allem Calcium, Eisen und Mangan, welche von den Landpflanzen aufgenommen werden, sich im Erdboden als Carbonate befinden, so müssen die drei Metalle um die lösenden Wurzelsäuren miteinander konkurrieren, und folglich müssen diese drei Metalle sich bei wechselnder Beschaffenheit des Bodens in den Pflanzen gegenseitig vertreten, was auch wirklich in den Resultaten vieler Pflanzenanalysen zum Vorschein kommt. Die relativen absorbierten Mengen von Eisen, Mangan und Calcium werden jedoch natürlich von den betreffenden Metallkonzentrationen im Boden nicht direkt abhängig sein, vielmehr wird man bei den einzelnen Arten eine spezifische Aufnahmefähigkeit finden, welche wohl

mit der verschiedenen Permeabilität der Plasmahaut der Wurzelzellen zusammenhängt. Von vornherein ist ziemlich wahrscheinlich, daß Calcium leichter als die beiden anderen Metalle in das Plasma eindringt und daß somit schon ein nicht allzu spärlicher Kalkgehalt die Absorption des Eisens und des Mangans stark herabsetzt. Wir können hier nochmals an eine Erscheinung erinnern, welche mit dieser Annahme in gutem Einklang steht, nämlich das auf kalkreichem Boden durch Eisenmangel bewirkte Auftreten der Chlorose (s. S. 153).

Aluminium gehört zu den allgemeinsten Bestandteilen der Erdrinde, nimmt aber trotzdem mit wenigen Ausnahmen nicht in erheblichem Grade am pflanzlichen Stoffwechsel teil. Der Grund, weshalb Aluminium nicht oder nur wenig in die Pflanzen gelangt, liegt zum Teil in der Schwäche der basischen Eigenschaften des Aluminiumhydroxyds. Alle Salze dieses Metalles mit schwachen Säuren sind sehr weitgehend hydrolysiert, und das durch diese Hydrolyse gebildete Aluminiumhydroxyd kann wegen seines kolloiden Zustandes eine lebende Membran nicht durchdringen. Die Kohlensäure bildet überhaupt keine beständigen Aluminiumsalze und kann deswegen nicht zur Lösung des Hydrats oder unlöslicher Aluminiumsalze beitragen, wie es der Fall bei dem Eisen und Mangan ist. Andererseits sind aber gerade die natürlichen Aluminiumverbindungen der Hauptsache nach Silikate, welche nach der Verwitterung von Gesteinen übrig bleiben und auch gegen andere chemische Einwirkungen, besonders gegen Pflanzensäuren, sehr beständig sind.

Eines der wenigen löslichen Aluminiumsalze, welche im Erdboden natürlich vorkommen, ist Alaun, und wirklich findet man, daß dieses Salz da, wo es zu Gebote steht, vom Pflanzenkörper absorbiert wird (vgl. Teil I, S. 210). Wie neuerdings Fluri (Flora 99) gefunden hat, wird auch bei Kulturversuchen Aluminium von verschiedenen Wasserpflanzen aufgenommen, wenn es in gelöster Form und zwar als Ion dargeboten wird. Aluminiumkomplexe mit Kohlehydraten werden nicht resorbiert. Die von Fluri beobachtete Erscheinung, daß Aluminiumsalze die Impermeabilität der Plasmahaut gegenüber plasmolysierenden Stoffen aufhebt, steht zweifellos mit dem Fällungs- bzw. Koagulationsvermögen des Aluminiums gegenüber Kolloiden, besonders Eiweiß, in Zusammenhang. Bereits in Teil II wurde darauf hingewiesen, daß dreiwertige Metalle ein besonders stark fällendes Vermögen besitzen. Diese Wirkung kann indessen rückgängig gemacht werden, wenn man die mit Aluminiumsalzen behandelten Zellen nachher in aluminiumfreie Nährlösungen taucht, was darauf hindeutet, daß in diesem Falle Aluminium aus seiner Verbindung mit den Eiweißstoffen des Protoplasmas wieder herausgelöst wird.

Eine Erklärung, in welcher Weise die reichliche Aufnahme von Aluminium bei *Lycopodium, Symplocos* und *Orites* (Teil I, S. 210—213) ermöglicht wird, läßt sich zurzeit nicht geben.

Wurzelabsorption. Über die absorbierende Wirksamkeit der Wurzeln ist vom chemischen Standpunkte aus folgendes zu erwähnen.

Alle Stoffe, welche aufgenommen werden, müssen durch die uncuticularisierten Wände der Epidermiszellen und Wurzelhaare diffundieren und in die Hautschicht des Protoplasmas gelangen, indem sie sich in ihr lösen oder sich mit ihr chemisch umsetzen. Nur im ersteren Falle können sie unmittelbar in das Innere der Zellen eindringen. Ein großer Teil der Aschenbestandteile befindet sich im Boden in wasser-

unlöslicher Form. Dies gilt hauptsächlich von Eisen, Mangan, Aluminium, Phosphorsäure, Kieselsäure und teilweise auch von Kalk (vgl. oben). Diese Stoffe müssen folglich zuerst in Lösung gebracht werden, was zum Teil durch die bekannte Absonderung saurer Sekrete aus den Wurzeln erreicht wird. Obwohl diese Säuresekretion der Wurzeln in neuerer Zeit Gegenstand wiederholter Untersuchungen gewesen ist, erlauben die Resultate noch keine erschöpfende und einwandfreie Beschreibung der Erscheinung. Der Gehalt des Wurzelsekrets an gelöster Kohlensäure spielt zwar eine wesentliche Rolle für die Überführung mehrerer unlöslicher neutraler in lösliche, saure Carbonate, reicht aber nicht aus, um andere im Boden eintretende Vorgänge zu erklären, wie z. B. die Auflösung von Aluminiumphosphat (Prianischnikow, Bot. Ber. 22). Czapek konnte zwar nur Kohlensäure im sauren Sekret unbeschädigter Wurzelhaare nachweisen; bei ihrer natürlichen Tätigkeit müssen sie sich aber auch anderer Säuren bedienen, denn tatsächlich entspricht die im Freien stattfindende Auflösung ungefähr derjenigen einer verdünnten Citronensäurelösung. Kunze gelang es auch zu zeigen (Jb. wiss. Bot. 42), daß andere Säuren als Kohlensäure, und zwar in gewissen Fällen Ameisensäure, in anderen Fällen möglicherweise Schwefelsäure (?) und noch unbestimmte Säuren von den Wurzelhaaren abgesondert werden. Befremdend scheint auch hiernach ein Befund von Czapek, daß die Tropfen, welche Wurzelhaare in feuchtgesättigter Atmosphäre an der Spitze auspressen, von neutraler Reaktion seien (Biochem. II, S. 874).

Die Divergenzen zwischen dem physiologischen Experiment und der Erfahrung aus der Natur beruhen wohl zum Teil darauf, daß im Boden eine außerordentlich intime Berührung zwischen den absorbierenden Zellen und den Mineralkörnern des Erdreichs eintritt, wodurch eine intensivere chemische Wechselwirkung zustande kommt, als bei Versuchen, wo die Wurzeln sich frei in Lösungen bzw. Suspensionen befinden. Nach Czapek sollen die Membranen der Wurzelhaare Kaliummonophosphat enthalten. Für die Auflösungsvorgänge in der Erdkrume kommen übrigens nicht nur die unbeschädigten lebenden, sondern auch alle toten und zerrissenen Wurzelhaare in Betracht und möglicherweise auch die absterbenden Zellen der Wurzelhaube, deren Inhalt in die Umgebung gelangt; Czapek ist nämlich der Ansicht, daß die von Goebel und Becquerel in den Wurzelsekreten von Keimlingen gefundene Ameisensäure nicht aus den Wurzelhaaren stammt, sondern gerade aus den während des Vordringens in der Erde stetig sich abnutzenden Teilen der Wurzelhaube (Biochem. II, S. 873). Indessen konnte, wie schon erwähnt, Kunze Ameisensäure auch im Sekret der Wurzelhaare selbst nachweisen. Nach einer Untersuchung von Stoklasa und Ernest (Jb. wiss. Bot. 46) könnte sich der genannte Widerspruch dadurch erklären, daß die Zusammensetzung des Wurzelsekrets keine unveränderliche ist, sondern stark von dem Sauerstoffzutritt abhängt. Bei kräftiger aerober Atmung des Wurzelsystems beobachteten die genannten Verfasser nur eine Ausscheidung von Kohlensäure; bei geringem oder mangelndem

Sauerstoffzutritt traten aber Fettsäuren, wie Ameisensäure und Essigsäure, im Sekret in wechselnder Menge auf. Besonders reichlich war diese Bildung bei Mais, Hafer und Buchweizen, geringer bei der Gerste. Die Rübenwurzeln schieden bei schlechter Durchlüftung Oxalsäure und Essigsäure aus. Derartige Variationen in der Zusammensetzung des sauren Wurzelsekrets lassen sich mit dem Atmungschemismus gut in Einklang bringen (s. Kap. IV).

Zu würdigen ist noch der Umstand, daß auflösende Säuren durch eine auswählende Diffusion und Verarbeitung der Nahrungsbestandteile übrig bleiben können, wie bereits früher am Beispiel des Ammoniumsulfats dargetan worden ist (S. 135).

Schließlich mögen hier einige Angaben Platz finden, welche zeigen, wie gering die für die Pflanzen geeigneten Konzentrationen der Nahrungsstoffe sind. Am besten wird die Größenordnung dieser Konzentrationen aus der Zusammensetzung der gewöhnlichen Nährlösungen ersichtlich, welche sich vorteilhaft noch weiter verdünnen lassen und im Liter enthalten:

nach Knop:	nach v. d. Crone:
0,25 g $MgSO_4$	0,5 g $MgSO_4$
1,00 g $Ca(NO_3)_2$	1,0 g KNO_3
0,25 g K_2HPO_4	0,5 g $CaSO_4$
0,12 g $CaCl_2$	0,25 g $Ca_3(PO_4)_2$
Spuren von $FeCl_3$	0,25 g $Fe_3(SO_4)_2$

Die Lösung v. d. Crones bietet den Vorteil, daß Eisen und Phosphorsäure wie in der Natur ungelöst, aber doch gut resorbierbar vorkommen; auch bleibt sie dauernd neutral.

In bezug auf die einzelnen Salze sind diese Lösungen ungefähr 0,005- bis 0,01-normal. Die Reaktion der Nährlösungen soll neutral oder schwach sauer sein, da alkalische Reaktion sich wenigstens für Landpflanzen schädlich erwiesen hat. Viele Wasserpflanzen ertragen dagegen eine schwache Alkalinität sehr wohl.

Von nicht geringerer Bedeutung als die absoluten Konzentrationen sind die relativen Mengenverhältnisse der in der Nährlösung befindlichen Ionen. Werden dieselben verschoben, so stellen sich Giftwirkungen ein, und zwar selbst von seiten der an sich nützlichen und notwendigen Aschenbestandteile. Bekanntlich hat O. Loew gezeigt, daß Magnesium schädlich wirkt, wenn nicht ein gewisser Überschuß an Kalk vorhanden ist; für Tabak ist z. B. das beste Verhältnis $CaO : MgO$ wie 4 : 1. Für Reis dagegen ist es am günstigsten, wenn die Magnesiamenge $^1/_{30}$ der Kalkmenge beträgt (Daikuhara, Chem. Zbl. 77). Reine Salze können einzeln bereits in viel geringeren Konzentrationen schädlich sein als in denjenigen, in welchen sie sich in den gewöhnlichen Nährlösungen befinden. So fand Osterhout, daß *Vaucheria sessilis* schon durch Spuren ($^1/_{10\,000}$ mg) von reinem Kochsalz innerhalb einiger Tage tödlich beschädigt wird, während eine 1000mal stärkere Konzentration ($^3/_{32}$ mg) in Gegenwart von etwas Magnesium-, Kalium- und

Calciumchlorid ertragen wird (J. biol. Chem. 1, 363; vgl. hierzu auch die bekannten Ergebnisse J. Loebs über physiologische Ionenwirkung, z. B. in Oppenheimers Handbuch, Bd. I).

Ehe wir die Assimilation der Mineralstoffe verlassen, soll noch erwähnt werden, daß die Pflanzen diese Stoffe nicht nur aufnehmen, sondern nach einer kürzlich erschienenen Studie von Déléano (Inst. bot. Genève Sér. 7, 1907) auch in zuweilen nicht unerheblicher Menge wieder ausscheiden sollen. Nach Déléano ändert der Wurzelstrom unter gewissen Bedingungen seine Richtung und führt die Salzlösungen in der Pflanze dem Boden wieder teilweise zu. Die Erscheinung wird auf die abnehmende bzw. aufhörende Semipermeabilität von absterbenden oder toten Zellen zurückgeführt. Sie muß als Stütze für die Ansicht aufgefaßt werden, daß die von der Plasmahaut geregelten Diffusionserscheinungen im lebenden Protoplasma für das Zustandekommen von unter Umständen ganz enormen Wurzeldrucken in erster Linie ausschlaggebend sind. Näheres über den Wurzelstrom findet man in den pflanzenphysiologischen Lehrbüchern, z. B. in den Werken von Pfeffer und Jost.

Kap. IV. Atmung.

Respiratorische Spaltungen. Bereits Scheele wußte, daß Pflanzen Sauerstoff aufnehmen und Kohlensäure entwickeln. Als Lavoisier 1794 einsah, daß die Verbrennung in einer Bildung von Kohlensäure aus organischen Stoffen auf Kosten des Luftsauerstoffs besteht, zog er bald den naheliegenden Schluß, daß die Tiere ihre Lebensenergie demselben Prozeß entnehmen und daß in der Atmung der Tiere somit eine einfache Verbrennung vorliegt. Es dauerte nicht lange, bis Saussure fand, daß die Atmung, das heißt die Aufnahme von Sauerstoff und die Abgabe von Kohlensäure, eine allgemeine, mit Entwickelung von Energie verbundene Lebensäußerung der Pflanzen ist. Der Vorgang wurde naturgemäß auch hier als eine Verbrennung gedeutet, und diese Analogie schien so naheliegend, daß sie sich als Dogma während eines Jahrhunderts aufrecht hielt. Die weitere Erforschung der Atmungserscheinungen wurde während eines großen Teiles dieser Periode dadurch aufgehalten, daß Liebig die Existenz dieses Vorgangs in Pflanzen überhaupt bestritt.

Als dann die Frage von neuem aufgenommen wurde, fand man bald, daß eine Entwickelung von Kohlensäure, im Gegensatz zu gewöhnlichen Verbrennungen, bei den Pflanzen auch ohne Mitwirkung von Sauerstoff erfolgen kann. Eine Erweiterung des ursprünglichen Atmungsbegriffes erwies sich deswegen als notwendig, und man wurde zur Annahme gezwungen, daß bei der pflanzlichen Atmung der freie Sauerstoff durch organisches, sauerstoffhaltiges Material ersetzt werden kann, welches selbst dabei eine Reduktion erfährt. Diese gleichzeitige

Oxydation und Reduktion bezeichnete Pflüger 1875 als intramolekulare Atmung.

Kurz vorher hatten Lechartier und Bellamy gefunden, daß Früchte, welche bei Luftabschluß gelagert werden, durch eine derartige innere Atmung Alkohol und Kohlensäure bilden, ganz in derselben Weise wie Hefe bei der alkoholischen Gärung. Pasteur verallgemeinerte diese Resultate dahin, daß die alkoholische Gärung sowohl bei niederen als bei höheren Pflanzen ein lebenserhaltender Vorgang ist, welcher bei Sauerstoffmangel an Stelle der normalen Atmung tritt. Wir werden später darauf zurückkommen, inwiefern dieser Pasteursche Satz einer gewissen Modifikation bedarf. Bei höheren Pflanzen spielt die intramolekulare Atmung allerdings eine nur unbedeutende Rolle und macht, wo sie stattfindet, meist den Eindruck eines pathologischen Prozesses. Der Grund dieser Tatsache ist offenbar darin zu suchen, daß die genannten Pflanzen normal einerseits in sauerstoffhaltiger Umgebung leben, andererseits aber über verhältnismäßig geringe und jedenfalls zur Unterhaltung eines überwiegenden Gärungslebens unzureichende Mengen vergärbaren Materials verfügen. Daß trotzdem höhere Pflanzen nicht die Fähigkeit eingebüßt haben, wenigstens in gewissen Perioden ihr Leben mit Hilfe von Gärungsspaltungen zu unterhalten, hat Godlewski gezeigt und sich damit ein bleibendes Verdienst um die Atmungstheorie erworben. Keimende Samen können sich zum Beispiel je nach den Versuchsbedingungen sowohl unter gewöhnlicher wie intramolekularer Atmung entwickeln (aerob bzw. anaerob), gehen aber bekanntlich zugrunde, wenn die Bedingungen für keinen dieser beiden Vorgänge vorhanden sind. Folgender Fall ist in dieser Hinsicht besonders lehrreich. Lupinensamen konnten ohne Sauerstoff zur Keimung und kräftigen Entwickelung gebracht werden, wenn denselben eine hinreichende Menge Zucker als Sauerstoffersatz dargeboten wurde. Sie spalteten in diesem Falle den Zucker zu Alkohol und Kohlensäure, ganz wie dies die Hefe unter normalen Verhältnissen tut, und ein prinzipieller Unterschied zwischen dieser Reaktion bei den Lupinenkeimlingen und in den Hefezellen läßt sich nicht nachweisen (Bull. Acad. Sc. Cracovie 1904).

Vergleichen wir diese drei einander in gewissem Grade gegenseitig vertretenden Vorgänge: gewöhnliche Atmung, intramolekulare Atmung und alkoholische Gärung, so finden wir als das Charakteristische und für das Leben der Pflanze Wesentliche die mit Wärmeentwickelung verbundene Bildung von Kohlensäure.

Aber nicht genug damit, daß Kohlensäure durch verschiedene Abbaureaktionen geschaffen wird; trifft man im Pflanzenreich auch viele Energie liefernde, abbauende Spaltungen, welche zwar funktionell zur Atmung gehören, aber nicht zur Entwickelung von Kohlensäure Anlaß geben. Wir erinnern in diesem Zusammenhange bloß an mehrere Arten von bakteriellen Gärungen, welche in Kap. II und V näher besprochen sind, und an die sozusagen unterbrochene Atmung, welche für die Succulenten charakteristisch ist. Bei diesen führt die direkte

Oxydation des Atmungsmaterials (besonders des Zuckers, siehe S. 181) nur teilweise zu Kohlensäure; der organische Rest bleibt in einem Zwischenstadium einige Zeit stehen, indem er in Pflanzensäuren übergeht, besonders in Äpfelsäure und Oxalsäure. Ein folgendes Stadium der Respirationsspaltungen liefert nun zwar wiederum Kohlensäure, indessen kann auch hier nicht ohne weiteres die Rede von einer vollständigen Verbrennung sein, da gleichzeitig ein gewisser Anteil des Pflanzensäuremoleküls zu Kohlehydratsynthesen verwendet werden dürfte, in derselben Weise, wie dies bei der Reifung von sauren, fleischigen Früchten geschieht (vgl. Kap. X). Abgesehen von der damit verbundenen partiellen Oxydation durch Luftsauerstoff erkennen wir also bei der Veratmung von Pflanzensäuren einen Stoffwandlungsvorgang, welcher gewissermaßen der alkoholischen Gärung als analoge Erscheinung an die Seite gestellt werden kann, denn bei jenem liefert die Pflanzensäure ein sauerstoffärmeres Produkt — Zucker — neben Kohlensäure, und bei diesem ist es Zucker, der einen sauerstoffärmeren Körper (Alkohol) neben Kohlensäure erzeugt. An diesen beiden Vorgängen können wir eine konkrete Vorstellung über die Natur der respiratorischen Spaltungen gewinnen; es kann sein, daß Abbauvorgänge gerade von diesem Typus von ganz allgemeiner vitaler Bedeutung sind und auch an anderen Stoffen als Pflanzensäuren und Zucker stattfinden. Da diese Frage auf das engste mit derjenigen nach dem Atmungsmaterial zusammenhängt, finden wir später Gelegenheit, auf sie zurückzukommen (S. 182 — 183).

Als Atmung im weitesten Sinne verstehen wir demgemäß alle solche Oxydationen bzw. mit teilweiser Oxydation verbundene (respiratorische) Spaltungen, welche unter Entwickelung von Energie verlaufen und dadurch der Pflanze zur Unterhaltung anderer Lebensäußerungen dienen können.

Schon aus dieser Definition wird verständlich, warum die Atmung tatsächlich der allgemeinste aller vitalen Vorgänge ist. Vollständig fehlt sie eigentlich nirgends, wo Leben noch vorhanden ist, und kann auch nicht entbehrt werden, weil sie die Kraftquelle für die meisten der verschiedenen materiellen Veränderungen ist, welche das Leben ausmachen. Alles lebendige Protoplasma muß entweder selbst respiratorischen Spaltungen unterliegen oder es muß die Fähigkeit besitzen, wenigstens die bei der Veratmung anderer Materiale gewonnene Energie auszunutzen. Obschon nur wenig über das Verhalten des Protoplasmas bei Respirationsspaltungen sicher bekannt ist, können wir die erste Alternative als einen jedenfalls bei den Pflanzen nur in beschränkterem Maße eintretenden Vorgang bezeichnen. Direkt bewiesen ist, daß die Zymasewirkung der Hefezellen von dem lebenden Protoplasma unabhängig ist. Später sollen auch Versuche erwähnt werden, welche zeigen, daß gewisse Respirationsspaltungen auch bei den höchsten Pflanzenformen extracellular noch fortdauern und auch durch vorhergehende Erfrierung, starke Narkose oder andere Behandlung, welche nach allgemeiner Annahme den Tod des Protoplasmas herbeiführt, nicht aufgehoben werden.

Sehen wir einstweilen von den sehr verschiedenartigen Atmungsprozessen der Bakterien ab und halten uns zu den beiden Hauptarten der Atmung, welche zur Kohlensäurebildung führen, nämlich der normalen Atmung in Luft und der alkoholischen Gärung, so finden wir, daß fast alle die übrigen höheren und niederen Pflanzen sich je nach den äußeren Umständen der einen oder anderen Spaltungsart bedienen können; sehr verschieden ist aber ihre Neigung, den einen oder den anderen Prozeß als Energiequelle zu benutzen, wie auch ihre Fähigkeit, unter verschiedenen Atmungsweisen dauernd zu gedeihen. Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß diese biologische Anpassung an vorzugsweise Atmung oder Gärung auf einem größeren oder geringeren Gehalt an denjenigen spezifischen Enzymen beruht, welche den betreffenden Reaktionsverlauf vermitteln. Die Verteilung dieser Enzyme ist somit neben der Zufuhr an Sauerstoff und an Spaltungsmaterial für die Art des Respirationsverlaufs in erster Linie maßgebend. So findet man eine Kette von Übergängen zwischen den typisch atmenden höheren Pflanzen, welche nur bei totalem Sauerstoffmangel und stets nur in kleinen Mengen Alkohol und Kohlensäure bilden — eine letzte Maßregel zur Verhütung des Erstickungstodes — bis zu den Mucoraceen und Saccharomyceten, welche überhaupt nie ausschließlich in normaler Weise atmen, sondern auch bei reichlicher Sauerstoffzufuhr den im Substrat vorhandenen Zucker vergären (vgl. S. 192). An diese reihen sich schließlich als Grenzfall die obligat-anaeroben Bakterien, welche für ihre Spaltungen nicht nur den Sauerstoff ganz und gar entbehren können, sondern durch dieses Gas geradezu in ihrer Tätigkeit gehemmt werden.

Da die Entwickelung von Energie oben als wesentlicher Punkt aller respiratorischen Spaltungen (hier speziell Kohlensäurespaltungen) hervorgehoben wurde, muß zunächst nachgewiesen werden, daß die Bildung von Kohlensäure wirklich unter Wärmeentwickelung verläuft, und zwar nicht nur, wie die tägliche Erfahrung zeigt, bei Verbrennungen, sondern auch bei der reinen Spaltung des Zuckers in Alkohol und Kohlensäure. Daß dieses der Fall ist, gibt sich schon durch die Temperaturerhöhungen der gärenden Masse zu erkennen. Fitz beobachtete an einer 18prozentigen gärenden Zuckerlösung eine Temperatursteigerung von 21° (Ann. d. Önol. 2, 428). Bringt man hieran Korrektionen an für die Lösungswärme des Zuckers, die Mischungswärme des Alkohols mit Wasser und für die mechanische Arbeit, welche von dem entweichenden Kohlendioxyd geleistet wird, so kommt nach Fitz' Berechnung eine Steigerung von 15° auf die Reaktionswärme der Zuckerspaltung. Nach der Reaktionsformel:

$$C_6H_{12}O_6, aq = 2CO_2 + 2C_2H_6O, aq + 57500 cal$$

werden beim Zerfall jedes Grammoleküls Zucker 57500 cal entwickelt. Vergleicht man hiermit die Wärmemenge, welche frei wird, wenn das gleiche Grammolekül eine vollständige Oxydation zu Kohlensäure und Wasser erfährt:

$$C_6H_{12}O_6 + 6O_2, aq = 6CO_2 + 6H_2O + 684000 cal,$$

also 684000 cal, so findet man direkt, daß ungefähr 12 Grammoleküle Zucker vergoren werden müssen, um in energetischer Hinsicht ein Grammolekül zu ersetzen, das in Lösung vollständig oxydiert wird. Soll also der Energiebedarf zum Treiben der Lebensäußerungen aus der alkoholischen Gärung oder überhaupt aus Gärungen beschafft werden, so wird ein ungleich größerer Stoffkonsum erforderlich, als wenn die Möglichkeit einer erschöpfenden Oxydation des Atmungsmaterials vorliegt. Experimentelle Beispiele hierfür sind schon bei der Besprechung der Assimilation von freiem Stickstoff (S. 142) mitgeteilt worden.

Da die Kohlensäureatmung mit dem Abbau kohlenstoffhaltiger Stoffe und mit dem Verlust organischen Materials verbunden ist, bezeichnet man sie auch als Dissimilation, im Gegensatz zu der kohlenstoffbindenden Assimilation.

Auf die Gärungen kommen wir im nächsten Kapitel ausführlich zurück und wollen deshalb in diesem Kapitel nur die eigentliche Atmung der höheren Pflanzenklassen betrachten.

Eigentliche Atmung.

Charakteristisch für die bei allen höheren und vielen niederen Gewächsen stattfindende aerobe Atmung ist die Anteilnahme von Sauerstoff; die Kohlensäureproduktion ist mit einer Sauerstoffabsorption mehr oder weniger direkt verknüpft. Bei einer oberflächlichen Betrachtung stellt sich also der Prozeß als eine Verbrennung heraus. Indessen muß man im Auge behalten, daß es sich bei der Atmung nicht um eine einfache Verbindung von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen mit Sauerstoff zu Kohlensäure und Wasser handelt. Vielmehr hat die exakte chemische Durchforschung des Vorganges, obschon von einer vollen Aufklärung der Atmungsreaktionen noch weit entfernt, es doch schon außer Zweifel gestellt, daß die Kohlensäure auch bei der aeroben Atmung ihre Bildung einem primären Zerfall von Pflanzenstoffen verdankt, wie bei der Gärung. Der Unterschied zwischen den beiden genannten Prozessen fällt erst in ein späteres Stadium, indem die übrigbleibenden, verhältnismäßig sauerstoffarmen Reste nur im ersteren Falle weiter aufoxydiert werden. Da wir noch keine Vorstellung haben über die Zahl und Art der Zwischenstufen zwischen der ersten Kohlensäureabspaltung und der Fixierung von Luftsauerstoff an den organischen Rest, so machen wir eine wenig konzise Angabe, wenn wir die Atmung als Verbrennung bezeichnen, und werden also wohl am besten diese geläufig gewordene Ausdrucksweise vermeiden.

Bestände die Atmung einfach in einer vollständigen Oxydation von Kohlehydraten zu Kohlendioxyd und Wasser nach der Formel:

$$C_6H_{12}O_6 + 6\,O_2 = 6\,CO_2 + 6\,H_2O,$$

so müßte der sogenannte respiratorische Quotient, $CO_2 : O_2$, oder das Verhältnis zwischen den Raumteilen des entwickelten Kohlendioxyds

und des aufgenommenen Sauerstoffs stets genau gleich 1 sein. Tatsächlich hat der genannte, von den Pflanzenphysiologen zumal früher viel beachtete und besprochene Quotient oft diesen Wert. Allerdings wußte bereits SAUSSURE, daß auffallende Aufnahmen existieren, besonders daß die Fettpflanzen trotz einer merkbaren Sauerstoffabsorption gelegentlich fast keine Kohlensäure entwickeln und somit einen respiratorischen Quotienten von bedeutend kleinerem Wert als 1 aufweisen; übrigens wechselt der Quotient bei diesen Pflanzen zwischen sehr weiten Grenzen, wie wir unten sehen werden. Spätere und genaue Untersuchungen haben ergeben, daß der Wert des Quotienten — oft durch fremde Einflüsse entstellt — im allgemeinen erheblich wechseln kann, und daß eine strenge und direkte Beziehung zwischen den betreffenden Gasmengen überhaupt nicht besteht (MAQUENNE, C. r. 119). DEHÉRAIN und MAQUENNE (C. r. 100) fanden, daß der besprochene Quotient mit der Jahreszeit wechselt, z. B. bei *Evonymus japonica* zwischen 0,96 im Februar und 1,2 im April. Diese Verhältnisse bieten nichts Auffallendes, da das Atmungsmaterial sich sicher nicht auf Kohlehydrate beschränkt, und da die Oxydation der bei den Respirationsspaltungen entstehenden sauerstoffarmen Reste nicht bloß ihrem Mechanismus nach unbekannt ist, sondern auch in bezug auf ihre Vollständigkeit stark variiert. Um dies einzusehen, braucht man nur an die wechselnde Zusammensetzung der mannigfaltigen Pflanzenbestandteile zu denken; wir begegnen in der Pflanze Kohlenstoffverbindungen von allen Oxydationsstufen, von dem sauerstofffreien Caroten bis zu den sauerstoffreichen mehrwertigen Pflanzensäuren. So hat der Respirationsquotient auch erheblich an Interesse und Bedeutung verloren, seitdem wir wissen, daß er nicht den zahlenmäßigen Ausdruck für einen einfachen oder wenigstens übersichtlichen Prozeß darstellt. Jedenfalls müssen die Gasmessungen durch quantitative Analysen der übrigen am Vorgang beteiligten Stoffe ergänzt werden.

Von größerem Interesse ist die absolute Größe des Gasaustausches pro Zeiteinheit, also ihre Intensität, und hierbei kommt vor allem die in einem gewissen Zeitraume entwickelte Kohlensäuremenge als direktes Maß für die Intensität der Atmung in Betracht. Leider liegt über die Ausatmung von Kohlensäure nur ein unzureichendes Versuchsmaterial vor; man hat sich nämlich in vielen Fällen damit begnügt, die absorbierte Sauerstoffmenge zu messen. Noch geringer ist die Anzahl wirklich exakter Versuche, bei welchen dem Ausschluß von Mikroorganismen gebührende Sorgfalt gewidmet wurde.

Die Atmung der Blätter wechselt mit dem Alter und äußeren Umständen. Im Knospenstadium atmen sie wie alle in lebhafter Entwickelung befindlichen Organe besonders energisch, und die Atmungskurve folgt annähernd dem Verlauf der großen Wachstumsperiode. Schattenpflanzen und submerse Pflanzen atmen verhältnismäßig schwach. Die vorliegenden Zahlenangaben beziehen sich alle auf die Sauerstoffabsorption.

1 g Trockengewicht verbraucht nach FREYBERG (Landw. Vers.-Stat. 1874) in 24 Stunden:

	Wurzellänge mm	O_2 ccm	Temperatur Grad
Triticum sativum	15	68	15,3—17,7
„ „	35	83	16,4—18,3
Oryza sativa	15	44	14,1—17,1
„ „	27	55	16,7—18,1

Die verschiedene Atmungsintensität der Sprossen von Succulenten, anderen Xerophyten und von Mesophyten geht aus folgenden Messungen von AUBERT (Rev. gén. Bot. 1892) hervor, welche auf den Sauerstoffverbrauch des Grammes Frischgewicht in 24 Stunden bei 12 bis 15° umgerechnet sind:

Cereus macrogonus . .	0,07 ccm O_2	*Lupinus albus*	1,77 ccm O_2
Sedum acre	1,74 „	*Mirabilis jalapa* . . .	2,88 „
Picea excelsa	1,06 „	*Triticum sativum* . . .	6,98 „

Bei Knospen fand GARREAU eine CO_2-Entwickelung von 34 bis 66 ccm pro Gramm Trockengewicht in 24 Stunden bei 15°.

Keimende Samen atmeten nach Versuchen des gleichen Verfassers noch kräftiger, indem die CO_2-Produktion pro Gramm Trockengewicht in 24 Stunden und bei 16° zwischen 48 ccm (*Lepidium sativum*) und 125 ccm (*Valerianella olitoria*) schwankte. Auf Frischgewicht bezogen entsprechen diese Werte 6,25 ccm und 48 ccm (Ann. Sc. nat. 1851 [1852]).

Zum Vergleich seien einige von SAUSSURE früher gefundene Werte für Samen mitgeteilt, welch letztere während eines Tages in Wasser ohne Luftzufuhr eingeweicht worden waren. Der Gasaustausch betrug pro Gramm Frischgewicht während 24 Stunden:

	O_2 ccm	CO_2 ccm	Temperatur Grad
Cannabis sativa	11	7,4	22,0
Brassica napus	18	14	21,5
Madia sativa	5,3	4	13,0

Die Übereinstimmung mit GARREAUs Versuchen ist somit befriedigend. Den mitgeteilten Beispielen entnimmt man, daß der Sauerstoffkonsum pro Gramm Frischgewicht in keimenden Samen demjenigen in sehr lebhaft atmenden ausgewachsenen Trieben (*Triticum sativum*) wenigstens gleichkommt (bei *Madia sativa*) oder bis etwa dreimal größer ist (bei *Brassica napus*).

A. MAYER zeigte, in welcher Weise die Sauerstoffaufnahme sich mit fortschreitender Keimung ändert. Bei ungefähr 24° fand er folgende Zahlen (Landw. Vers.-Stat. 1875):

Cubikcentimeter verbrauchter Sauerstoff pro Stunde am Tage:

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Weizenkeimling I . .	0,01	0,04	0,05	—	—	—	—	—	—
„ II . .	—	—	0,13	0,16	—	—	—	—	—
„ III . .	—	—	—	—	—	0,16	0,20	—	—
„ IV . .	—	—	—	—	—	—	—	0,19	0,17

In den ersten Tagen der Keimung nahm die Umsetzung rasch zu, blieb dann während ein bis zwei Wochen unverändert und nahm schließlich ab. Dies gilt jedoch nicht allgemein, denn bei anderen Pflanzen, z. B. *Vicia faba*, erhält sich die Atmungsintensität während der gesamten Keimungszeit von vier Wochen oder noch länger unverändert.

Bei ruhenden Samen ist die Atmung gering, aber doch merkbar. Getreidekörner erleiden während des ersten Jahres einen Verlust an Wasser und Kohlendioxyd, welcher im ganzen 3 bis 5 Prozent des Trockengewichtes beträgt. Während des zweiten Jahres sinkt der Substanzverlust auf 1 Proz. Andererseits hat KOLKWITZ gezeigt, daß die Kohlensäureproduktion der Samen schnell mit ihrem Wassergehalt wächst (Bot. Ber. **19**); es ist dies einer der zahlreichen, in Teil II, S. 47, angedeuteten Fälle, in welchen schon geringe Wassermengen die Geschwindigkeit eines chemischen Vorganges stark beschleunigen. Nach dem gleichen Verfasser atmen grob zerstoßene Körner, wie im allgemeinen verwundete Organe kräftiger als unverletzte. Sogar im Mehl ist die Atmung nicht völlig aufgehoben.

Die Atmung der Früchte kannte bereits SAUSSURE. Bei vielen fleischigen Früchten ist die innere Atmosphäre reich an Kohlensäure; so fand DEVAUX 2,5 Proz. CO_2 bei *Cucurbita maxima*. Dagegen ist ihr Sauerstoffgehalt beinahe normal, nämlich 18,3 Proz. gegen 20 Proz. in der Atmosphäre. Über die Atmungsvorgänge in reifenden Früchten vgl. auch Kap. X.

Schon frühzeitig hat die intensive Atmung der Blüten Aufmerksamkeit erweckt. Zuweilen ergibt sich dieselbe bekanntlich durch bedeutende Temperatursteigerung im Innern der Blüte oder in der nächsten Umgebung der Infloreszenzen, wofür *Arum* wohl das auffallendste Beispiel bietet. Einige von GARREAU untersuchte *Arum*-Infloreszenzen verbrauchten pro Individuum während der Periode schnellster Entwickelung nahezu $^1/_2$ Liter Sauerstoff in sechs Stunden. Als Folge dieser energischen vitalen Oxydationsvorgänge hat man eine Temperaturerhöhung von 16,5° um die *Arum*-Infloreszenz beobachtet. Hier atmet der rasch sich streckende Blütenkolben am kräftigsten, sonst aber trifft man die allerlebhafteste Atmung in den Geschlechtsorganen, woselbst sie in Beziehung zu dem oft sehr energischen Zuwachs dieser Organe steht.

Bei Algen und Pilzen ist nach älteren Untersuchungen der Respirationsquotient im allgemeinen kleiner als 1, was sich wenigstens bei vielen Pilzen durch eine reichliche Produktion von Pflanzensäuren erklären läßt. *Aspergillus niger* bildet Oxalsäure aus Citraten, Tartraten und aus Zucker, *Citromyces* bildet aus Zucker Citronensäure (WEHMER, Bot. Zbl. 1894). Genaue Versuche haben indessen gezeigt, daß der Wert des Quotienten einerseits stark variiert mit der Temperatur, andererseits mit der Art des Nahrungs- und Atmungsmaterials (vgl. S. 170). Bei schnell emporschießenden Fruchtkörpern der höheren Pilze kann die Atmungsintensität dieselbe Größe erreichen wie bei den warmblütigen Tieren.

Wir haben schon im vorhergehenden Gelegenheit gehabt, darauf hinzuweisen, daß die Intensität der Atmung zu der Lebhaftigkeit des Wachstums und des Stoffwechsels im allgemeinen in enger Beziehung steht, insoweit diese Umsetzungen der Dissimilation als Energiequelle bedürfen.

Einfluß äußerer Faktoren auf die Atmung. Ehe nun im folgenden der Versuch gemacht wird, den Ergebnissen der neueren biochemischen Forschung den Chemismus der Atmung, soweit dies gegen-

wärtig möglich ist, zu entnehmen, wird es zur Begründung unserer Schlüsse von Nutzen sein, einen Überblick über die Abhängigkeit der Atmungsvorgänge von äußeren Faktoren zu geben. Im großen Ganzen ist diese Abhängigkeit geringer als bei den meisten anderen Lebensprozessen, und die von dem Massenwirkungsgesetz und von VAN 'T HOFFS Regel (S. 17 und 91) bestimmten, für alle Stoffe gültigen Beziehungen zwischen Reaktionsgeschwindigkeit, Konzentration und Temperatur treten bei der Atmung besonders klar zutage, weil der chemische Abbau gegen störende Einflüsse, z. B. Gifte, verhältnismäßig wenig empfindlich ist. Die äußeren Faktoren, deren Einfluß hier in Betracht kommt, sind 1. die Zusammensetzung der Atmosphäre, 2. der Wassergehalt der Pflanzenorgane, 3. die Temperatur, 4. die Belichtung, 5. die Art und Menge der Nahrung, 6. Reizstoffe, Gifte, Narkotika.

1. In bezug auf die Zusammensetzung der Atmosphäre kann von dem Stickstoff ganz abgesehen werden, da derselbe nur eine passive Rolle als Verdünnungsmittel des Sauerstoffs spielt. Dagegen kann man erwarten, daß der Partialdruck der Kohlensäure direkten Einfluß besitzt, da dieses Gas eines der Reaktionsprodukte bei den respiratorischen Spaltungen bildet. In Übereinstimmung mit dem Massenwirkungsgesetz steht der tatsächliche Befund, daß stärkere Kohlensäurekonzentrationen als 4 bis 8 Prozent die Lebhaftigkeit der Atmung besonders im Dunkeln merkbar hemmen. Im Lichte kann dieser Einfluß durch die Kohlensäureassimilation bis zu einem gewissen Grade aufgehoben werden, so daß noch 10 Proz. Kohlensäure unschädlich sind (GODLEWSKI, Arb. bot. Inst. Würzb. **1** [1873]).

Daß der Respirationsquotient bei einer Steigerung der Kohlensäurekonzentration auf 40 Proz. noch unverändert bleibt (DEHÉRAIN und MAQUENNE, Ann. agron. **12** [1886]), spricht dafür, daß der Sauerstoffverbrauch durch primär eintretende respiratorische Spaltungen geregelt wird.

Von erheblich geringerer direkter Bedeutung ist der Partialdruck des Sauerstoffs, wie viele Versuche gezeigt haben und wie man auch erwarten kann, wenn man annimmt, daß der Sauerstoff nicht an den primären Atmungsreaktionen teilnimmt, sondern erst in späteren Stadien mitwirkt. Besonders bei höheren Pflanzen, wo die chemische Differenzierung am weitesten getrieben ist, findet man eine weitgehende Unempfindlichkeit gegenüber Variationen des Sauerstoffdruckes, so daß bei manchen Arten die Atmung ungestört weiter geht, selbst wenn die Luft nur 2 Proz. Sauerstoff (STICH), ja sogar nur 1 Proz. (JOHANNSEN) enthält. Wenn schließlich die Wirkungen des Sauerstoffmangels doch eintreten, so ist wie immer der Partialdruck des Sauerstoffs, nicht der absolute Atmosphärendruck die bestimmende Größe.

Noch größeres Anpassungsvermögen an die verschiedensten Sauerstoffkonzentrationen zeigen die fakultativ anaeroben Bakterien. Der respiratorische Quotient wechselt bei ihnen innerhalb der weitesten

Grenzen. Derartige Bakterien können je nach den äußeren Umständen ihr durch Atmung zerlegtes Material durch die Aufnahme organischer Nahrungsstoffe ersetzen oder auch die von der Atmungsspaltung übrig bleibenden Reste auf Kosten des Luftsauerstoffs aufoxydieren. Eine prinzipiell gleichartige, obwohl mehr beschränkte Wahlfreiheit muß man den von Godlewski (vgl. S. 159) untersuchten Keimlingen zuschreiben, welche, auf Zuckerlösungen kultiviert, das Leben in sauerstofffreier Atmosphäre während sechs bis acht Wochen fristeten. Andererseits gibt es zahlreiche Bakterien, welche in bezug auf die Sauerstoffkonzentration äußerst wählerisch sind und sich in Wasser schnell zu diesen hin bewegen. Hierauf gründet sich bekanntlich Engelmanns schöne Methode, die Sauerstoffentwickelung assimilierender Algen nachzuweisen.

Ebenso unempfindlich wie die meisten Pflanzen gegen starke Verminderung des normalen atmosphärischen Sauerstoffdruckes sind, ebensowenig wird ihr Gasaustausch durch eine sogar recht starke Steigerung sowohl des Sauerstoffpartialdruckes als des absoluten Luftdruckes beeinflußt, und 4 bis 5 Atmosphären werden noch ohne Schwierigkeit ertragen. Bakterien können ganz enorme Drucke aushalten (Bert, C. r. 134). Wie man festgestellt hat, ist es für die Pflanzenatmung innerhalb gewisser Grenzen gleichgültig, ob sie in komprimierter Luft oder in reinem, verdünntem Sauerstoffgas stattfindet, wenn nur der Sauerstoffdruck in beiden Fällen derselbe ist. In reinem Sauerstoff nimmt die Atmung anfangs zu, geht aber dann wieder zurück, bis die Organismen zufolge von Giftwirkungen, welche das konzentrierte Gas verursacht, absterben (Johannsen, Unt. bot. Inst. Tübingen 1885). Die Wirkung des Ozons dürfte sich in analoger Weise erklären.

Die erwähnte Unabhängigkeit des Gasaustausches von einer in gewissen Grenzen gehaltenen Erhöhung des Sauerstoffdruckes zeigt sich sowohl in der Größe der Kohlensäureentwickelung als im Wert des Respirationsquotienten, welcher oft ungefähr normal verbleibt (Dehérain, Moissan u. a.). — Bei fleischigen Früchten allerdings fand Gerber (C. r. Soc. biol. 1903) eine Verminderung des Quotienten $CO_2 : O_2$ infolge des vermehrten Sauerstoffdruckes. Chemisch kann man sich diese Divergenz der Versuchsresultate in folgender Weise verständlich machen. Die anfangs einsetzende Kohlensäureabscheidung ist naturgemäß von der Sauerstoffkonzentration völlig unabhängig. Genügt nun der schon vorhandene Sauerstoffgehalt zur vollständigen, unmittelbaren Oxydation der organischen Reste, welche nach dem Entweichen der Kohlensäure übrig bleiben, so ist offenbar jede weitere Steigerung der Sauerstoffmenge wirkungslos. Anders liegen die Verhältnisse, wenn der Sauerstoff selbst in minimaler Menge zugegen ist; dann muß eine weitere Zufuhr dieses Gases den Respirationsquotienten nach den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes verändern, und zwar herabsetzen, wie in Gerbers Versuchen.

Durch stärkeren mechanischen Druck wird die Atmung ebenso wie das Wachstum gehemmt (M. Lewin, Bot. Ber. 23); Jost sieht hierin eine Wirkung der Wasserverminderung (Vorles., S. 233).

Auch der Feuchtigkeitsgrad der Atmosphäre kommt hier in Betracht, sein Einfluß wird aber am besten in Zusammenhang mit der Turgeszenz der Pflanzen besprochen.

2. Der Wassergehalt der Pflanzenorgane. Unter gewöhnlichen Verhältnissen ist die Atmung bei voller Saftspannung am lebhaftesten. Zum großen Teil beruht dies darauf, daß unter diesen Umständen die Spaltöffnungen und Poren offen sind und somit eine möglichst gute Lüftung gestatten, zum Teil auf dem allgemeinen reaktionsbeschleunigenden Einfluß des Wassers. In eingetrockneten Pflanzenteilen ist die Atmung minimal, und überhaupt spielt der Wassergehalt eine entscheidende Rolle für die Regulation der pflanzlichen Ruhe- und Entwickelungsperioden. Kolkwitz fand (vgl. S. 165), daß die Stärke der Kohlensäureentwickelung mit dem Wassergehalt keimender Gerstenkörner stark zunahm; 1 kg Gerstenkörner entwickelte nämlich während 24 Stunden:

a) im lufttrockenen Zustande (Wassergehalt 10—11 Proz.) 0,3—1,5 mg CO_2,
b) „ gequollenen „ „ 33 „ 2000 „ „

3. Einfluß der Temperatur. Wie fast alle chemischen Reaktionen wächst auch die Atmung stark mit der Temperatur. Die gewöhnliche biologische Temperaturkurve, welche zuerst gegen ein Optimum ansteigt und hiernach mit zunehmender Geschwindigkeit wieder sinkt, ist hier weniger ausgeprägt als sonst. Eine solche Kurve kommt, wie bereits im Teil II ausgeführt ist (S. 92), dadurch zustande, daß einerseits die biologische Reaktion selbst in normaler Weise mit der Temperatur ansteigt, gleichzeitig aber das katalytische Agens, das mitwirkende Protoplasma usw. mit zunehmendem Wärmegrad geschädigt und schließlich vernichtet wird. Kurz, ein neuer, hemmender Einfluß steigt schneller mit der Temperatur als die biologische Reaktion selbst und gewinnt von der Optimaltemperatur an das Übergewicht. Von einem Optimum kann bei der Atmung vielleicht überhaupt nicht die Rede sein, denn sie steigt ununterbrochen bis zu Temperaturen an, welche den Tod herbeiführen. Noch gegen 50° beobachteten Schützenberger und Quinquaud Kohlensäureabgabe und Sauerstoffaufnahme bei *Elodea* (C. r. 127). Es scheint also, als ob starke Temperaturerhöhungen keine für die Dissimilationsspaltungen selbst nachteilige Wirkungen hervorrufen, sondern diesen Spaltungen nur mittelbar ein Ende machen, indem das pflanzliche Laboratorium überhaupt zerstört wird. Die an der Atmung beteiligten Enzyme und sonstigen Stoffe zählen demnach zu den gegen hohe Temperaturgrade verhältnismäßig am wenigsten empfindlichen Bestandteilen des lebenden Organismus. Auch bei niedrigen Temperaturen ist die Atmung noch merkbar; bei lebenden Pflanzen kann eine Kohlensäureproduktion bis unter 0° statthaben, und gewisse Atmungsenzyme (wie die Zymase) verlieren nicht einmal ihr Wirkungsvermögen,

wenn die Pflanze selbst durch Abkühlen auf — 20° getötet wird (siehe unten).

Die absolute Steigerung der Atmungsgeschwindigkeit mit der Temperatur ist, wie bereits in Teil II, S. 93, gezeigt wurde, wenigstens in gewissen Grenzen dieselbe wie für einfache chemische Reaktionen. Wir haben daselbst schon auf die bemerkenswerten Versuche von Blackman und Matthaei hingewiesen. Im Endpunkte der an Blättern von *Prunus laurocerasus* verfolgten Kurve war die Reaktionsgeschwindigkeit zehnmal größer als am Anfang; für jede 10° wurde sie fast genau verdoppelt (vgl. Blackman, Phil. Trans. 1908). Ähnliche Temperaturkoeffizienten lassen sich aus Detmers früheren Messungen berechnen (Bot. Ber. 10).

Dieser Forscher beobachtete zwischen den bei verschiedenen Temperaturen pro Stunde entwickelten Kohlensäuremengen folgendes Verhältnis:

Temperatur	— 2°	0°	+ 5°
Keimpflänzchen von *Lupinus luteus*	5,8	7,3	13,9
„ „ *Triticum sativum*	8,0	10,1	18,8

Die Verdoppelung der Reaktionsgeschwindigkeit wird hier in weniger als 7° erreicht.

Eine allgemeine Regel für die Abhängigkeit des Respirationsquotienten von der Temperatur läßt sich nicht aufstellen, und die einschlägigen Angaben widersprechen sich zum Teil. Dies ist auch nicht auffallend, denn der genannte Quotient wird zuweilen von fremden Umsetzungen stark beeinflußt, wie z. B. bezüglich der Atmung von Fettpflanzen S. 115 näher ausgeführt ist.

Die Einwirkung der Belichtung auf die Atmung ist nur wenig erforscht. Einige Verfasser glauben einen stimulierenden Einfluß nachgewiesen zu haben, andere einen hemmenden. Im allgemeinen sind jedoch die Dissimilationsvorgänge vom Licht wenig oder gar nicht abhängig, wenigstens in ungleich geringerem Grade als die Synthesen im Pflanzenkörper. Bei gewissen Pflanzensäuren wird nach Untersuchungen von Puriewitsch die Kohlensäureentwickelung photochemisch beschleunigt (Bot. Zbl. 58); in den Pflanzen ist indessen die Mitwirkung des Lichtes bei der Säurespaltung nicht notwendig. Auch Reizwirkungen verschiedener Art erhöhen die Atmungsintensität. Wirksame chemische Reizmittel sind geringe Mengen teils anorganischer Elektrolyte und Gifte: Alkalichloride und -fluoride, Sublimat, Jod, Eisen- und Manganchlorid, teils organische Stoffe, wie Antipyrin und viele Alkaloide, z. B. Chininchlorhydrat (Morkowin, Rev. gén. Bot. 1906). In größeren Dosen verwandelt sich der beschleunigende Einfluß wie gewöhnlich in eine Giftwirkung.

Daß eine Äthernarkose die Kohlensäureentwickelung stimuliert, wurde von Elfving entdeckt (Öfv. Finska Vet.-Soc. 1886) und seitdem für vielerlei Pflanzenorgane bestätigt (Zaleski). Nach vorhergehendem Erfrieren oder äußerer Verletzung läßt sich die Atmung nicht länger durch Äthernarkose beschleunigen (Palladin, Bot. Ber. 23). Indessen

hat diese Narkose eine schädliche Nachwirkung im Gefolge, von welcher sich die Pflanze nie vollständig erholt; unter keinen Umständen darf die Einwirkung besonders stark oder langwierig sein (H. Schröder, Jb. wiss. Bot. 44).

Cyankalium erhöht die Atmungsgeschwindigkeit nicht, sondern setzt sie bei Aerobionten, wie *Aspergillus niger*, im Gegenteil stark und momentan herab (Schröder, l. c.). Nach schwachen Dosen kann Erholung eintreten. Die Wirkung dieses Giftes beruht sicher zum Teil auf seiner starken Reduktionsfähigkeit, zum Teil vielleicht auf der Tendenz der Blausäure, sich mit Aldehydgruppen zu verbinden (vgl. Teil I, S. 9).

Verletzte Pflanzenteile atmen an der Luft bedeutend intensiver als unverwundete, zuweilen drei- bis viermal stärker, und zwar tritt diese Steigerung augenblicklich ein (Stich, Flora 74). Die Steigerung setzt sich während der ersten Tage fort und macht sich auch im Preßsaft geltend; nach vorhergehendem Erfrieren bleibt sie aber ganz aus (Krasnosselsky, Bot. Ber. 23). Die physiologischen Wirkungen der Verletzung können anderen sogenannten Reizwirkungen angereiht werden, welche der Sauerstoff der Luft hervorruft, wenn er zu entblößten inneren Teilen freien Zugang findet. In Übereinstimmung hiermit machen sich diese Wirkungen nur in sauerstoffhaltiger Atmosphäre geltend (Smirnoff, Tscherniajew). Bei beschädigten Organen sinkt gleichzeitig der Respirationsquotient, da der Sauerstoff mehr als sonst zu Neubildungen in Anspruch genommen wird (Smirnoff, Rev. gén. Bot. 1903).

Die Nahrung übt ihren Einfluß auf die Atmung sowohl zufolge ihrer chemischen Beschaffenheit als auch ihrer Konzentration aus. Was die letztere betrifft, so ist die Reaktionsgeschwindigkeit in verdünnten Lösungen verhältnismäßig am größten. Schon eine 10prozentige Rohrzuckerlösung wirkt hemmend.

Von größter Wichtigkeit ist die Art der Nahrung, insofern diese das Substrat der Atmungsreaktionen darstellt. Am klarsten tritt die Abhängigkeit der Dissimilation vom Nahrungsmaterial bei niederen, heterotrophen Organismen, wie Hefe, zutage (Kosinski, Jb. wiss. Bot. 37). Man hat es hier in der Hand, diejenigen Stoffe zu bestimmen, welche die Atmung unterhalten sollen, und dieselben in reiner Form zu verabreichen. Wie besonders der Respirationsquotient mit dem zu Gebote stehenden Atmungsmaterial variiert, hat Puriewitsch in einer Reihe von Untersuchungen an *Aspergillus* gezeigt (vgl. Jb. wiss. Bot. 35; Jost, Vorles., S. 226). In 1,5- bis 2prozentigen Lösungen ist hier $CO_2 : O_2$ beispielsweise für Glucose 0,9, für Stärke 0,55, für Weinsäure 1,69, was offenbar damit zusammenhängt, daß die Weinsäure von vornherein höher oxydiert ist als die Kohlehydrate.

Nach Krzemieniewski nimmt die Atmung bei Keimlingen ab, wenn der Vorrat der Samen an unorganischen Stoffen verbraucht ist, kann aber durch Zufuhr von Salzen, besonders Kalisalpeter, wieder gesteigert werden.

Sehr wahrscheinlich machen sich jedoch hier sekundäre Wirkungen geltend, indem der Mineralhunger zunächst die Kohlensäureassimilation herabsetzt, welche das nötige Atmungsmaterial beschaffen muß.

Chemismus der Atmung. Versuchen wir nach diesem Überblick eine Einsicht in den chemischen Verlauf und den Mechanismus der Atmung zu gewinnen, so werden wir sofort die schwierigen Probleme gewahr, welche dieser verwickelte Prozeß uns darbietet. Zahlreiche Ergebnisse führen zu dem Schluß, daß die Dissimilation das Endresultat mehrerer Einzelreaktionen darstellt, welche teils aufeinander folgende Glieder einer Reaktionskette bilden, teils nebeneinander und voneinander unabhängig verlaufen. Viele Respirationsspaltungen werden nachweislich von Stoffen vermittelt, deren Tätigkeit wir auch außerhalb der lebenden Zelle beobachten können. In anderen Fällen aber, wo man den Atmungsvorgang noch nicht von dem lebenden Protoplasma trennen konnte, läßt sich nicht mit Gewißheit behaupten, daß enzymatische Prozesse vorliegen, wenn auch andererseits die Annahme nicht weniger hypothetisch ist, daß die lebenden Plasmamoleküle selbst der Sitz eines stetigen, gleichzeitigen Spiels von Katabolismus und Anabolismus sind, indem sie unter Kohlensäureentwickelung zerfallen und dann auf Kosten neu hinzuströmender Nahrungsstoffe rekonstruiert werden; eine Auffassung, welche indessen in neuerer Zeit Verteidiger gefunden hat (s. Naturwiss. Rundsch. 1905, S. 222, 238). Die Frage hängt offenbar nahe mit derjenigen nach der Beschaffenheit des Atmungsmaterials zusammen, auf welche wir unten zurückkommen.

Anaerobe Atmung. Bereits in der Einleitung zu diesem Kapitel wurden die Berührungspunkte zwischen Atmung und Gärung behandelt. Den besten Einblick in die Chemie der Atmung gewinnt man aber wohl durch ein näheres Studium der dritten Art von Dissimilation, welche man bei Pflanzen zu unterscheiden pflegt, nämlich der anaeroben (intramolekularen) Atmung (s. S. 159), welche gewissermaßen als ein Verbindungsglied zwischen gewöhnlicher Atmung und Gärung betrachtet werden kann. An die Untersuchungen über intramolekulare Atmung zunächst anknüpfend, wollen wir im folgenden prüfen, wie weit das bisher vorliegende chemische Tatsachenmaterial das Aufstellen einer Theorie der Atmungsreaktionen zuläßt.

Wichtige experimentelle Ergebnisse über aerobe und anaerobe Atmung verdankt man teils der polnischen Schule des hervorragenden Pflanzenphysiologen E. Godlewski, teils der fruchtbaren russischen Schule W. Palladins, aus welcher besonders die Arbeiten Kostytschews Beachtung verdienen.

Da die anaerobe Kohlensäureabgabe auch bei höheren Pflanzen von einer Alkoholbildung begleitet ist, entsteht zunächst die Frage, ob intramolekulare Atmung und Alkoholgärung in chemischer Hinsicht identische Prozesse sind. Wenn dies der Fall ist, so muß das Verhältnis zwischen den entstehenden Kohlendioxyd- und Alkoholmengen

bei der anaeroben Atmung und bei der Gärung gleich sein und zwar der Formel:

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_2H_6O + 2\,CO_2$$

entsprechen. Nach dieser Gleichung kommen auf 100 g Kohlendioxyd 104,8 g Alkohol. Nun fanden tatsächlich Godlewski und Polzeniusz (Bull. Acad. Sc. Cracovie 1901), sowie Mazé (Ann. Inst. Pasteur 14) in den von ihnen untersuchten Fällen wesentliche Übereinstimmung in der Natur beider Vorgänge, und zum gleichen Ergebnis gelangte auch Stoklasa (H. 50). Godlewski (ibid. 1904) fand, daß die anaerobe Veratmung von Zucker durch Lupinenkeimlinge einer Zymasegärung entsprach.

Indessen wurden Palladin und Kostytschew auf Grund anderer Versuche zur Ansicht geführt, daß intramolekulare Atmung und Zymasegärung doch nicht denselben chemischen Vorgang darstellen. Palladin hatte gefunden, daß etiolierte Blätter, während zweier Tage im Dunkeln auf 10 proz. Rohrzuckerlösung kultiviert und dann durch Erfrieren (s. unten) getötet, etwas weniger Kohlensäure entwickelten als das Kontrollmaterial, das der Zuckerkultur nicht unterworfen worden war. Wäre die anaerobe Atmung mit einer alkoholischen Gärung von Zucker identisch, so müßte man ja gerade das Gegenteil erwarten. Eine größere Beweiskraft kann aber diesem Versuche nicht zuerkannt werden, da es jedenfalls möglich ist, daß so starke Zuckerkonzentrationen, wie die hier angewandte, eine Hemmung des allgemeinen Stoffwechsels herbeiführen können.

Um die Atmungsspaltungen, wo tunlich, getrennt von den übrigen Lebenserscheinungen beobachten zu können, hat Palladin eine Methode ausgearbeitet, welche es erlaubt, die rein enzymatischen Atmungsvorgänge an Objekten zu verfolgen, die vorher durch Erfrieren getötet worden sind (Bot. Ber. 23, 24). Seine Versuchsanordnung ist die folgende: Pflanzenteilchen, sogar ganze unverletzte Pflanzen werden bei -15^0 bis -20^0 erfroren und nach dem Auftauen in Pettenkofersche Röhren gelegt (vgl. Pfeffer, Unt. bot. Inst. Tübingen 1885), welche dann von toluolgesättigtem Wasserstoff durchströmt werden. Sie atmen daselbst eine Zeitlang Kohlensäure aus; sobald nun diese anaerobe Atmung aufhört, wird Luft an Stelle von Wasserstoff eingeleitet. Gewisse Pflanzenorgane — nicht alle — beginnen dann von neuem Kohlensäure auszuatmen. Sobald alle Kohlensäureentwickelung aufgehört hat, wird das Material zerkleinert und in einer Lösung aufgeschlämmt, welche in 100 Tln. 20 Tle. Pyrogallol und 3 Tle. Wasserstoffperoxyd enthält, um nach einer von Bertrand (Ann. Chim. Phys. 1897), sowie von Chodat und Bach (Chem. Ber. 36) ausgearbeiteten Methode auf Oxydasen untersucht zu werden.

In einer neueren, gemeinschaftlich mit S. Kostytschew ausgeführten Arbeit (H. 48) hält Palladin seine Ansicht aufrecht, daß intramolekulare Atmung und alkoholische Gärung nicht identisch sind, obwohl die nach der Gefriermethode angestellten Versuche neue Belege für die Gegenwart von Zymase in höheren Pflanzen beibringen.

Aus den Versuchsergebnissen seien folgende angeführt. Bei anaerober Atmung im Wasserdampfstrom bei 20^0 entwickelten die untenstehenden, mit Toluol sterilisierten Pflanzenteile CO_2 und Alkohol im Verhältnis:

	mg CO_2	mg C_2H_5OH
Vicia faba, frische Stammspitzen enthielten pro 100 g	—	27,3
„ „ etiolierte Stammspitzen nach dem Erfrieren	100	17,1, 18,5
„ „ etiolierte ältere Stengel nach dem Erfrieren	270	0
„ „ Stammspitzen auf 10 proz. Rohrzuckerlösung kultiviert, dann gefroren	100	33
Lupinus luteus, während 2 Tage eingeweichte, lebende Samen	100	90,6
„ „ Samen nach starkem Erfrieren	152	0
„ „ lebende Keimlinge, 8 Tage alt	100	63
„ „ dieselben nach dem Erfrieren	46	0
Ricinus, lebende Samen	100	60
„ erfrorene Samen	100	59
Weizenkeime, lebend	100	93
„ erfroren	100	93

Aus obigen Versuchen geht also hervor, daß die anaerobe Atmung aller oben untersuchten lebenden Pflanzenorgane eine durch Zymase vermittelte alkoholische Gärung ist; das gleiche gilt von erfrorenen Weizenkeimen, von *Ricinus*-Samen und außerdem von Erbsensamen. Die Zymase — oder richtiger die Mischung von Enzymen, welche zusammen Zymase ausmachen — ist in diesen Objekten offenbar ebenso widerstandsfähig gegen Kälte wie in Hefepreßsaft. Dagegen blieb die Alkoholbildung bei Lupinenpflänzchen nach dem Erfrieren ganz aus, bei *Vicia faba* zum großen Teil. Der Schluß, daß in diesen letzteren Fällen keine Zymasegärung stattgefunden hat, ist nur insofern berechtigt, als die letzte Phase der Gärung ausgeblieben ist bzw. die an dieser Phase beteiligte Zymasekomponente unwirksam gemacht worden ist. Nichts zwingt uns aber zu der sogar wenig wahrscheinlichen Annahme, daß die primäre Kohlensäureabspaltung infolge des Erfrierens anders verläuft als bei der Zymasegärung des Zuckers.

Indessen ist es Kostytschew dennoch später gelungen, Beispiele einer bei lebenden Pflanzen ohne gleichzeitige Alkoholproduktion verlaufenden anaeroben Kohlensäureproduktion aufzufinden (Bot. Ber. 25, 26). Er zeigte, daß *Agaricus campestris*, unter Luftabschluß und aseptischen Kautelen gezüchtet, keinen Alkohol bildete, was gewiß damit im Zusammenhang steht, daß die Atmung nicht auf Kosten von Zucker geschieht; eine gesteigerte äußere Zuckerzufuhr hatte nämlich keine Zunahme der Kohlensäurebildung zur Folge, wie dies nach Buchners und Godlewskis Befunden bei der echten Zymasegärung der Fall ist. Der Pilz scheint demnach überhaupt keine Zymase zu enthalten. Andererseits wird die Kohlensäure auf enzymatischem Wege entbunden, denn Kostytschews Resultate wurden mit Preßsaft von *Agaricus* erhalten. Welcher Pilzbestandteil hier veratmet wird, ist unbekannt; Mannit wird

es schwerlich sein, da dieser Stoff bei anaerober Lebensweise Äthylalkohol und Wasserstoff statt Kohlensäure bildet, wenigstens wenn Bakterien die Spaltung herbeiführen (Omelianski, Zbl. f. Bakt. 1903).

Nach dem heutigen Stande unserer Kenntnisse können wir also die zuerst von Pfeffer (Landw. Jb. 7 [1878]) angenommenen nahen Beziehungen zwischen intramolekularer Atmung und alkoholischer Gärung mit Kostytschew dahin präzisieren, daß die anaerobe Atmung der Pflanzen vom chemischen Gesichtspunkt eine Zymasegärung ist, wenn ihr Material Zucker ist; und zwar glauben wir, daß dies noch zutrifft, wenn aus irgend einem Grunde, z. B. eine Tötung durch Erfrieren (siehe vorige Seite), zuweilen ein Freiwerden von Alkohol ausbleibt.

Aerobe Atmung. Was nun die aerobe Atmung betrifft, so läßt sie sich ebenfalls mit der anaeroben in chemischer Hinsicht genetisch verknüpfen. In den Fällen, wo Zucker das Material zur aeroben Atmung darstellt, wird es von vornherein recht wahrscheinlich, daß eine Spaltung durch Zymase die Anfangsstufe der Sauerstoffatmung bildet, und daß die Spaltreste von einer mehr oder weniger erschöpfenden Oxydation später getroffen werden. Indessen kann nur eine experimentelle Prüfung unter den verschiedenen Möglichkeiten entscheiden, nach welchen diese chemische Verarbeitung der Spaltreste erfolgen kann. So könnte der Luftsauerstoff entweder den fertigen Alkohol vollständig verbrennen oder auch die Zwischenprodukte der Zymasespaltung angreifen, schon ehe sie zur Alkoholsynthese gedient haben; diese letztere Ansicht vertritt Godlewski. Endlich ist ein Verbrauch der betreffenden Spaltprodukte zu Bauzwecken statt zur weiteren Atmung denkbar (Mazé, Ann. Inst. Pasteur **16**).

Kostytschew ist mit der kritischen Prüfung dieser Hypothesen beschäftigt und hat schon jetzt Stützen für die Richtigkeit von Godlewskis Hypothese beibringen können (Bot. Ber. **26**; Biochem. Z. **15**). Er stellte fest, daß bei der Sauerstoffatmung der Pflanzen keine Oxydation von vorher gebildetem oder von außen zugeführtem Alkohol stattfindet. Ähnliches konnte Wehmer für Hefepilze angeben (Bot. Ber. **23**). Andererseits besitzt Äthylalkohol gar keinen Nährwert für Samenpflanzen [1]) (Mazé und Perrier, Ann. Inst. Pasteur **18**) und stellt also einen in jeder Hinsicht unnützen Abfallstoff dar. Da nun Kostytschew ferner dargelegt hat, daß die Alkoholbildung bei Samenpflanzen kein von der Sauerstoffzufuhr unabhängiger Vorgang ist, sondern im Gegenteil bei Erbsensamen nur bei unvollkommener Lüftung eintritt, so schließt er, daß die Tätigkeit der Zymase in Samenpflanzen bei Sauerstoffzutritt unter normalen Bedingungen keine Alkoholbildung zur Folge hat, und zwar aus dem Grunde, weil die Zwischenprodukte der Zymasegärung bei

[1]) Anders liegen die Verhältnisse bei gewissen Mikroben, welche vermöge eines Gehaltes an speziellen Enzymen Alkohol verarbeiten können, vgl. S. 73.

der Sauerstoffatmung oxydiert werden, ehe das Stadium der Alkoholbildung erreicht wird; der Alkohol selbst wird nämlich durch gewöhnliche Pflanzenoxydasen nicht angegriffen. Als „normale Bedingungen" betrachten wir hier einerseits einen Gehalt an „Oxydasen", andererseits eine Sauerstoffzufuhr, hinreichend groß, um diese Oxydation unmittelbar folgen zu lassen. Daß verschiedene Verfasser (Berthelot, Devaux, C. r. 128) geringe Alkoholmengen in grünen Blättern konstatiert haben, läßt sich demnach so deuten, daß die Oxydationstätigkeit in diesen Organen mit den primären Spaltungsprozessen nicht gleichen Schritt hält. Noch viel mehr stehen die Oxydationen bei den besten Gärungserregern hinter jenen Spaltungen an Lebhaftigkeit zurück, wohl zufolge einer sehr ungleichen Mischung der betreffenden Enzyme (vgl. S. 161). Das Übergewicht der Zymase über die Oxydasen ist hier allzu groß, um auch durch reichliche Sauerstoffmengen kompensiert werden zu können.

An welchem Einzelprodukt der Zymasespaltung die Oxydation mittels Luftsauerstoff bei der aeroben Atmung tatsächlich einsetzt, läßt sich noch nicht mit Sicherheit angeben. Nach einer kürzlich erschienenen Mitteilung von Boysen Jensen (Bot. Ber. 26, 666) kommt diese Rolle dem Dioxyaceton zu, einem Stoff, welcher in den Gärflüssigkeiten als Oxim nachgewiesen werden konnte und nach älteren Forschern (van Deen, Grimaux) selbst vergärbar ist. Ferner soll Dioxyaceton im Gegensatz zu Zucker und Alkohol (siehe oben) durch Pflanzenoxydasen direkt oxydiert werden können. Boysen Jensen gibt an, „normale Atmung in gärenden Flüssigkeiten durch Zusatz von Oxydasen synthetisch dargestellt" zu haben. Bestätigt sich dieser wichtige Befund, so muß neben den S. 187 entwickelten Anschauungen von Wohl auch folgendes Schema für die Zymasewirkung als möglich berücksichtigt werden:

1. Ohne Sauerstoff . . Glucose → Dioxyaceton ——→ Alkohol + CO_2,
2. Mit Sauerstoff . . . Glucose → Dioxyaceton (+ O) → Wasser + CO_2,

wo Dioxyaceton an Stelle des früher aufgeführten Glycerinaldehyds getreten ist. Die experimentelle Begründung der Boysen Jensenschen Hypothese bleibt abzuwarten.

Inwieweit die Reste des durch Zymase gespaltenen Zuckers zu Bauzwecken Verwendung finden, ist zurzeit noch unklar. Wohl haben Versuche von Palladin u. a. gezeigt, daß ein Material, welches den Atmungsspaltungen anheimgefallen ist, in bestimmten Fällen nicht weiter verbrannt wird. Besonders ergab sich, daß Weizenkeime nach Beendigung der anaerob erfolgenden Atmungsspaltungen nicht mehr imstande waren, bei Luftzutritt ihre Kohlensäureproduktion fortzusetzen (Bot. Ber. 24). Da sich indessen die anaerobe Atmung der Weizenkeime, wenn nicht ausschließlich, so doch zum allergrößten Teil als eine Zymasegärung erwiesen hat (Palladin u. Kostytschew, H. 48; Kostytschew fand in 430 g Weizenkeimen 0,325 g Alkohol [Bot. Ber. 26, 569]), so braucht das oben erwähnte Versuchsergebnis Palladins nichts anderes

zu beweisen, als daß der gesamte vorhandene Zucker anaerob durch die Zymase in Kohlensäure und Alkohol umgesetzt worden war; wir wissen ja, daß Oxydasen höherer Pflanzen fertigen Alkohol nicht mehr anzugreifen vermögen (S. 174). Nun hat aber Palladin die von derartigen meristematischen Pflanzenteilen abgeschiedene Kohlensäure mit dem besonderen Namen „Nucleokohlensäure" belegt, weil ihre Menge den anwesenden Eiweißmengen proportional ist; ihre Bildung wird einem speziellen Enzym, der „Carbonase", zugeschrieben (Bot. Ber. 23). Eine Stütze für die Eigenart der „Carbonase" erblickt Palladin in dem bereits S. 172 erwähnten Versuch mit etiolierten, auf 10proz. Rohrzuckerlösung gezüchteten Blättern. Daß dieser Versuch nicht viel zu beweisen vermag, haben wir schon gesehen, und man kann demnach der Annahme einer von der Zymase verschiedenen „Carbonase" wohl noch nicht endgültig beipflichten.

Während die Atmung embryonaler Teile in Wasserstoff und in Luft dieselbe ist, erfährt die Gesamtproduktion von CO_2 eine relative Steigerung durch die Gegenwart von Luftsauerstoff bei ausgewachsenen Blättern. Das Verhältnis I : N zwischen den Atmungsintensitäten in Wasserstoff und in Luft beträgt nach Palladin:

	I : N
bei Weizenkeimen	1
„ etiolierten Bohnenblättern	0,42
„ „ „ (Zuckerkultur im Dunkeln)	0,41
„ „ „ (Zuckerkultur im Licht)	0,23

Die aus der Tabelle ersichtliche, sehr verschiedene Abhängigkeit der Kohlensäurebildung von Sauerstoff wird, wiederum in hypothetischer Weise, einem Mangel an „Oxydasen" in den Meristemen zugeschrieben. Dem Verfasser scheint es einfacher, die Verschiedenheiten auf die sehr ungleiche Leichtigkeit zurückzuführen, womit der Sauerstoff in die atmenden Zellen wirklich eindringen kann; wenigstens ist in erster Linie zu prüfen, wie weit dieser Umstand imstande ist, den abweichenden Verhältnissen in Meristemen und in ausgewachsenen Blättern Rechnung zu tragen. Es ist einleuchtend, wieviel schwerer einigermaßen erhebliche Sauerstoffmengen in das Innere von meristematischen Geweben gelangen, wo Intercellularen fehlen und mächtige Plasmamengen den Raum erfüllen, als in gut durchlüftbare Gewebe, wie das Blattparenchym. In wachsenden Meristemen muß immer eine erhebliche Armut an Sauerstoff herrschen, wenigstens im Verhältnis zu den dort stattfindenden lebhaften Respirationsspaltungen und zu der Fülle von Nahrungsmaterial. Gerade durch diese Armut entgeht das organische Material der Verbrennung zu Kohlensäure und Wasser (die tatsächlich gebildete Kohlensäure entstammt nur reinen Spaltungen) und bleibt zum großen Teil für chemische Synthese erhalten. In einem gut durchlüfteten Blatt muß dagegen der Sauerstoffdruck bedeutend größer sein, während das organische Material erheblich verdünnter ist; Umstände, welche die Oxydation dieses Materials fördern müssen.

Es kann in diesem Zusammenhang erwähnt werden, daß gerade das durch den Bau der Meristeme bedingte Verhältnis zwischen Sauerstoff- und Materialzufuhr von größter Bedeutung für die Wachstumsvorgänge ist. Die Kurve für die „große Wachstumsperiode“ (Kap. IX) wird durch eine Selbstregulierung bestimmt, deren Mechanismus sich also wenigstens teilweise erkennen läßt.

Da Palladin die angeführten Versuche an einem Material angestellt hat, welches durch Erfrierung getötet worden war, müssen die beobachteten Atmungsvorgänge sämtlich als Enzymwirkungen betrachtet werden, welche von dem lebenden Zustand des Protoplasmas unabhängig sind. Daß es dennoch gewisse Atmungsprozesse gibt, welche mit dem Tode des Protoplasmas aufhören, läßt sich zeigen, wenn man erfrorene Pflanzenteile entweder verletzt oder einer Einwirkung chemischer Reizmittel bzw. Narcotica aussetzt; alles Einflüsse, welche bei lebenden Objekten eine namhafte Steigerung der Atmung herbeiführen. Sind aber die Pflanzen vor der Behandlung in irgend einer der oben genannten Weisen durch Kälte getötet worden, so bleibt die Erhöhung aus; Palladin ist deswegen der Ansicht, daß die bereits charakterisierte, nur an lebendem Material auftretende sogenannte „Reizkohlensäure“ direkt dem Protoplasma entstammt. Zwingende Gründe, der „Reizkohlensäure“ eine Sonderstellung in bezug auf die Bildungsreaktion zu geben, sind jedoch nicht vorgebracht worden. Zwar muß man noch immer mit der Möglichkeit rechnen, daß die Plasmamoleküle selbst, solange sie leben, eine ständige Dissimilation erfahren und in dieser Weise das Substrat für gewisse Atmungen darstellen. Gegen diese Hypothese hat allerdings Jost (Vorles., 2. Aufl., S. 238) den Einwand erhoben, daß es autotrophe Organismen gibt, wie die Nitrat- und die Schwefelbakterien, welche auf Kosten anorganischen Atmungsmateriales leben. Indessen scheint uns dieser Einwand nicht ganz stichhaltig, weil es keineswegs ausgeschlossen ist, daß auch diese winzigen Lebewesen ihr eigenes Protoplasma neben dem anorganischen Material dissimilieren, wenn auch ein derartiger Stoffwechsel im Vergleich zu der anorganischen Respirationsspaltung recht unbedeutend ist und sich deswegen der Beobachtung leicht entzieht.

Kann also die Möglichkeit eines respiratorischen Abbaues von Protoplasma zurzeit nicht in Abrede gestellt werden, so ist es andererseits denkbar, daß die Abtötung des Protoplasmas durch Kälte auf die Atmung nur mittelbar einwirkt, indem sie eine Neubildung von Sauerstoffüberträgern, sog. Oxydasen, aus dem Protoplasma verhindert; man kann sich nämlich vorstellen, daß nur lebendes Protoplasma die Fähigkeit besitzt, auf zuströmenden Sauerstoff sowie andere Reizmittel, auch Narcotica und Gifte, durch eine gesteigerte Enzymbildung zu reagieren. Eine Stütze für die Annahme, daß die Reizkohlensäure nicht von dem lebenden Protoplasma selbst herstammt, sondern unter der Mitwirkung von Sauerstoffüberträgern (Oxydasen) entwickelt wird, welche eben durch die Einwirkung der Luft auf das Protoplasma entstehen,

findet man in einer Arbeit von Krasnosselsky (Bot. Ber. 23). Dieser Forscher fand, daß der Preßsaft verwundeter Zwiebeln nicht nur kräftiger atmet als derjenige unverletzter Zwiebeln, sondern daß ein erst einige Tage nach der Verletzung hergestellter Saft mehr CO_2 abscheidet als der sofort nach der Verwundung ausgepreßte Saft. Die Zunahme fand nur dann statt, wenn die verletzten Zwiebeln vor dem Auspressen an der Luft lagen, nicht aber wenn sie in einer Wasserstoffatmosphäre verweilten. Der Preßsaft aus erfrorenen Zwiebeln atmet bedeutend lebhafter als derjenige der ungefrorenen Organe und liefert in Wasserstoff ebensoviel Kohlendioxyd als in Luft. Das Erfrieren eines Organes führt also wahrscheinlich eine kräftige Oxydasenbildung herbei, indem sie die Mischung von vorher getrennten Bestandteilen bewirkt. Die Frage nach dem Ursprung der Reizkohlensäure steht somit noch offen. Die Menge der reinen Spaltungsenzyme (Zymasen) wird durch die Verletzung nicht vermehrt, und demgemäß wird die intramolekulare Atmung davon nicht berührt (E. Tscherniajew, Bot. Ber. 23).

Material der pflanzlichen Atmung. Nachdem uns die obige Darstellung zu dem Resultat geführt hat, daß die Zymasespaltung des Zuckers eine Hauptrolle bei der primären Dissimilation im Pflanzenkörper spielt, können wir nicht mehr annehmen, daß die Eiweißstoffe der lebenden Pflanzen, d. h. das Protoplasma, in größeren Mengen den Atmungsspaltungen anheimfallen. Nach Pflügers bekannter Hypothese sollten indessen gerade die Eiweißstoffe den Sitz der Atmung darstellen, indem sie einen ständigen, teilweisen Abbau erfahren und sich dann mit Hilfe von Sauerstoff und organischem Material, besonders Zucker, rekonstruieren. Im Tierkörper muß allerdings eine Eiweißdissimilation in ungleich größerem Maßstabe stattfinden als bei den Pflanzen; darauf deuten verschiedene Tatsachen hin, besonders der Umstand, daß die Atmung der Tiere zu einer konstanten und reichlichen Bildung von einfachen stickstoffhaltigen Abfallstoffen, wie Harnstoff und Harnsäure, Anlaß gibt. Bei den Pflanzen kennt man dagegen mit Sicherheit keine anderen aus dem Eiweiß stammenden Endprodukte des Stoffwechsels als die Alkaloide im engeren Sinne des Wortes, Stoffe, welche weder in größerer Menge noch bei allen Pflanzen auftreten. Allerdings können wir die Teilnahme des Pflanzeneiweißes an der Atmung, wie bereits erwähnt, nicht in Abrede stellen; ebensowenig kennen wir aber zurzeit einen konkreten Fall, an welchem sie sich unzweideutig nachweisen ließe.

Im Pflanzenreich könnte die Pflügersche Hypothese nur in einer dahin modifizierten Form allgemeine Gültigkeit haben, daß die Protoplasmaproteïne mit dem zu veratmenden Zucker in lose Verbindungen treten, etwa wie ein Enzym mit seinem Substrat.

Es ist wohl nicht ausgeschlossen, daß die anaerob entstehende Nucleokohlensäure Palladins zu einem geringeren Teil den Pflanzen-

proteïnen selbst entstammt, wie es dieser Forscher anzunehmen scheint (Bot. Ber. 23). Vor allem wird man durch die Vorgänge in keimenden eiweißreichen Samen zu der Annahme geführt, daß hier die Atmungskohlensäure zum Teil durch einen Zerfall von Aminosäuren gebildet wird. Unter diesen Voraussetzungen wird nämlich die in Keimlingen bei Lichtausschluß oft eintretende starke Asparaginbildung gut verständlich. Asparagin ist ja erheblich stickstoffreicher bzw. kohlenstoffärmer in bezug auf Stickstoff als die Gesamtheit der verschwindenden Aminosäuren, aus welchen es offenbar hervorgeht (vgl. S. 203). Eine beachtenswerte Stütze dafür, daß die Kohlenstoffdifferenz auf Rechnung der entweichenden Atmungskohlensäure zu setzen ist, muß man in der F. Ehrlichschen Reaktion erblicken, welche gerade eine Spaltung von Aminosäuren ohne Sauerstoff darstellt (Chem. Ber. 39 und 40):

$$R.CH(NH_2)CO_2H + H_2O = R.CH_2OH^1) + CO_2 + NH_3$$

sie erklärt die Bildung des zur Asparaginsynthese unentbehrlichen Ammoniaks (s. S. 204).

Wenn auch Zucker ganz überwiegend als Dissimilationsmaterial in höheren Pflanzen dient, so kommt jedoch auch dem Fett eine gewisse Bedeutung für die Pflanzenatmung zu, und zwar besonders in fetten Samen, ferner in Sporen und in gewissen Algen, welche Fett in reichlichen Mengen enthalten (Teil I, S. 26). Die Mobilisierung des Fettes führt, wie es scheint, stets zur intermediären Bildung von Zucker, wie im Kap. VII erörtert wird.

Als Atmungsmaterial kommen schließlich die **Pflanzensäuren** in Betracht, und wir wollen ihre Rolle im Stoffwechsel bei dieser Gelegenheit etwas näher untersuchen. Schon S. 123 wurde gezeigt, daß diese im Pflanzenreich fast überall vertretenen Verbindungen wohl nicht als Zwischenprodukte bei der Kohlenstoffassimilation aufgefaßt werden können, sondern vielmehr eine Stufe des oxydativen Abbaues von Zucker darstellen. Die daselbst zitierten Arbeiten über die pflanzliche Säurebildung beziehen sich alle auf Fettpflanzen, welche ein sehr geeignetes Objekt für derartige Studien darbieten, indem die Bildung und das Schwinden der Säuren bei ihnen in meßbaren Mengen erfolgt. Wie wir unten zeigen wollen, hat man nun keinen Grund, die Resultate, welche betreffs der Säuresynthese in Succulenten gewonnen sind, auf diese letztere prinzipiell zu beschränken. Im Gegenteil dürften sich diese Resultate sehr verallgemeinern lassen. Sehen wir ja einerseits, daß gewisse Säuren in den allermeisten im Dienst des Stoffwechsels stehenden Pflanzengeweben wiedergefunden werden, wenn nur eine Möglichkeit ihrer chemischen Fixierung vorliegt; so die Oxalsäure, welche als unlösliche Calciumverbindung ausgeschieden werden kann. Andererseits weisen die normal ausgestatteten höheren Pflanzen — die

---

[1]) Zur Abscheidung des freien Alkohols braucht es in Gegenwart von Luft hier ebensowenig zu kommen, wie bei der Zymasegärung.

Mesophyten — ganz allgemein eine sehr gesteigerte Säurebildung in solchen speziellen Organen auf, welche in ihrem Bau und dadurch auch in ihrer Beeinflussung durch äußere Bedingungen des Stoffwechsels sich den Sprossen bzw. Blättern der Succulenten nähern, namentlich gilt dies für fleischige Früchte.

Ein für Fettpflanzen und fleischige Früchte gemeinsamer Zug ist vor allem der im Innern der dicken Gewebe erschwerte Sauerstoffzutritt. Je mehr sich ein fleischiger Xerophyt gegen namhafte Transpiration schützt, um so mehr wird auch sein Gasaustausch mit der umgebenden Atmosphäre eingeschränkt. Als Folge des langsamen Eindringens von Sauerstoff muß die Sauerstoffkonzentration immer niedrig bleiben, und bei regem Verbrauch wird bald Mangel an Sauerstoff im Innern des Organes herrschen.

Man wird hier einwenden, ein Succulent braucht in sonnigen Tagesstunden nicht an Sauerstoffmangel zu leiden, da sich seine innere Atmosphäre durch den bei der Kohlenstoffassimilation gebildeten Sauerstoff bereichert. Stellt man nun die Anhäufung an Pflanzensäuren mit einem erschwerten Sauerstoffzutritt in ursächlichen Zusammenhang (wie man auf Grund vieler Versuchsergebnisse zweifelsohne berechtigt ist, siehe unten), so erweisen sich die beobachteten Säuremengen tatsächlich im besten Einklang mit den täglichen Schwankungen der Sauerstoffkonzentration. In hellen Tagesstunden, wo die Assimilation zur Sauerstoffvermehrung beiträgt, nimmt der Säuregehalt stetig ab. Unter Umständen verschwindet er sogar gänzlich, und zwar aus doppeltem Grunde, teils wegen der verbesserten Sauerstoffversorgung, teils wegen einer photochemisch katalysierenden Wirkung der Sonnenstrahlen auf die Spaltung von Pflanzensäuren, welche mehrfach konstatiert worden ist (Puriewitsch, Bot. Zbl. 58, 368; A. Mayer, Landw. Vers.-St. 51, 336). Bernsteinsäure zerfällt unter der Mitwirkung von Uransalzen am Sonnenlicht in Propionsäure und CO_2. Im Pflanzenreich geht die Spaltung aber noch über die einbasischen Säuren hinaus. Da es sich herausgestellt hat (Gerber, Ann. Sc. nat. bot. 4, 153 [1897], wo frühere Verfasser angeführt werden), daß die Pflanzensäuren hier erst in Gegenwart von Sauerstoff in nennenswertem Grade gespaltet werden — weshalb ist noch nicht aufgeklärt —, so wird es verständlich, daß die Umsetzung nicht bei einbasischen Säuren stehen bleibt, sondern die Säuren überhaupt vernichtet.

Im Dunkeln vermehrt sich dagegen stetig der Säuregehalt, wiederum unter Zusammenwirkung zweier Einflüsse; einerseits ist die Pflanze auf die schwierige Sauerstoffversorgung aus der umgebenden Atmosphäre allein angewiesen, andererseits erfolgt die Spaltung der Säuren auch bei gleichem Sauerstoffdruck viel langsamer als am Licht. Mit Recht hat de Vries (Bot. Ztg. 42) hervorgehoben, daß die in irgend einem Augenblick bei einer Fettpflanze zu findende Säuremenge als Differenz zwischen den jeweilig herrschenden Bildungs- und Zersetzungsgeschwindigkeiten der Säuren aufzufassen ist.

Wir müssen ferner der Ansicht von C. Gerber beistimmen, wenn dieser Forscher im Säurenwechsel der fleischigen Früchte ein vollständiges Analogon zu dem betreffenden Stoffwechsel in den Succulenten erblickt (l. c. S. 149). Gerber zeigt, wie in beiden Fällen der in sehr weiten Grenzen variierende Gasaustausch die Resultante der relativen Intensitäten darstellt, womit einerseits Assimilation, andererseits Säurebildung durch aerobe Atmung und schließlich Säurezersetzung verlaufen. In starkem Licht entwickelt die Mehrzahl der Fettpflanzen Sauerstoff auf Kosten der Atmungskohlensäure. Bei schwächerem Licht oder bei sehr hohen Temperaturen wird mehr CO_2 abgegeben als O_2 von außen absorbiert, d. h. die Assimilation steht zurück; diesem Fall begegnet man oft bei reifenden Früchten, welche schlecht ausgebildete oder keine Assimilationsgewebe besitzen. Endlich kann bei gleichzeitig schwacher Beleuchtung und niedriger Temperatur mehr Sauerstoff gebunden werden, als Kohlensäure ausgeatmet wird.

Allgemein kann folgendes behauptet werden: So oft die aerobe Veratmung von Zucker durch schwierige Sauerstofferneuerung genügend verlangsamt ist, treten zwei- bis mehrbasische Pfanzensäuren als Zwischenprodukte der physiologischen Zuckerverbrennung auf. Diese Säuren werden angehäuft, wenn die Sauerstoffkonzentration gering ist oder wenn die Belichtung zu schwach ist, um ihren Zerfall bis zum Bildungstempo zu beschleunigen.

Es fragt sich nur noch, ob nicht vielleicht die Säurebildung sogar bei jeder normalen, aeroben Zuckerveratmung im Pflanzenkörper eintritt. Wir glauben diese Frage bejahen zu können. Organische Säuren sind regelmäßig im Zellsaft gelöst, und zwar sind es bei höheren Pflanzen fast ausschließlich andere Säuren, als die bei der anaeroben Zuckerspaltung auftretende Milchsäure (Teil I, S. 14). Wenn Oxalatkristalle vorzugsweise im Blatt- und Rindenparenchym abgelagert werden, so liegt dies nur daran, daß der säurehaltige organische Pflanzensaft in den genannten Geweben mit gelösten Mineralstoffen zusammentrifft, wobei eine Ausfällung namentlich von unlöslichem Calciumoxalat stattfinden kann. An anderen Stellen mag Oxalsäure gleichfalls gebildet werden; sie verschwindet aber später wieder unter weiterer Oxydation, ganz wie die Säuren der Fettpflanzen.

Die übrigen Säuren in grünen Blättern und Stämmen der gewöhnlichen Mesophyten sind zwar noch unzureichend untersucht; indessen hat Shorey im Zuckerrohr größere Mengen von Glycolsäure nachgewiesen (J. Am. Ch. Soc. **21**), und bei einer eingehenden Untersuchung der *Medicago*-„Laccase“ Bertrands konnte Verfasser vor kurzem zeigen, daß dieses Präparat zum namhaften Teil gleichfalls aus Salzen der Glycolsäure besteht; wahrscheinlich ist Glycolsäure in grünen Teilen sehr verbreitet. Besonders erwähnt sei ferner des Verfassers Befund von Mesoxalsäure, $C(OH)_2(CO_2H)_2$, in der genannten Laccase; diese als Naturprodukt früher nicht nachgewiesene Säure zeigt in chemischer Hinsicht nahe Beziehungen sowohl zur Oxalsäure als zur Glycolsäure.

Schon beim Erwärmen ihrer wässerigen Lösung zerfällt sie in Kohlenoxyd und Oxalsäure, in der Hitze gibt sie Kohlendioxyd und die ebenfalls als Pflanzenprodukt angegebene Glyoxylsäure, welche ihrerseits leicht in Glycolsäure und Oxalsäure aufgespalten wird. Die Oxalsäure liefert bei ihrer Zersetzung Kohlendioxyd und Ameisensäure. Alle diese niedrigeren, in den Pflanzen vorgebildeten Säuren sind demnach durch einfache chemische Bildungsreaktionen miteinander verknüpft und hören zweifelsohne auch innerhalb des Pflanzenorganismus genetisch zusammen. Besonders beachtenswert ist die Gegenwart von Mesoxalsäure; da Katalysatoren, welche die Spaltung dieser unbeständigen Säure beschleunigen, sicher im Pflanzenkörper nicht fehlen werden, so liefert diese Säure vermutlich daselbst neben dem ausgeprägt oxydablen Kohlenoxyd wenigstens einen Teil der natürlichen Oxalsäure und in zweiter Linie möglicherweise auch einen Teil der Glycolsäure.

Lassen sich also mehrere Pflanzensäuren auf die Mesoxalsäure zurückführen, so haben wir demnächst zu prüfen, in welcher Weise diese Säure aus dem Zucker hervorgehen kann. Am natürlichsten scheint ihre Bildung durch Oxydation des in Gärflüssigkeiten nachgewiesenen Dioxyacetons (S. 175):

$$\underset{\text{Dioxyaceton}}{CO(CH_2OH)_2} \longrightarrow \underset{\text{Mesoxalsäure.}}{CO(CO_2H)_2} + H_2O$$

Auch von dem isomeren Glycerinaldehyd, welchen Wohl als Zwischenprodukt bei der Zymasespaltung annimmt, wäre ein Übergang zu Mesoxalsäure denkbar.

Der über Dioxyaceton bzw. Glycerinaldehyd über Mesoxalsäure zur Oxalsäure und Glycolsäure führende Weg ist indessen nicht der einzig zu berücksichtigende, wenn er auch in der Pflanze tatsächlich betreten werden dürfte. Die Oxalsäure könnte auch in anderer Weise entstehen, und zwar über Acetaldehyd, welcher nach Schade in einem späteren Stadium der Zymasegärung bei der Zersetzung von Milchsäure auftritt (S. 188). Diese Bildungsweise wird um so wahrscheinlicher, als eine intermediäre Bildung von Aldehyd bei dem Zuckerabbau offenbar vom chemisch-synthetischen Gesichtspunkt von hervorragender Bedeutung ist, da zahlreiche Pflanzenkondensationen sich am einfachsten mit ihrer Hilfe erklären lassen (vgl. Kap. V, S. 196, Kap. VII, VIII). Erst durch die Annahme einer Rekonstruktion der Kohlenstoffkette über Aldehyd wird die Bildung der dreibasischen Citronen- und Aconitsäuren mit verzweigter Kohlenstoffkette aus dem normal gebauten Zucker überhaupt verständlich, und es liegt dann nahe, auch für die Pflanzensäuren mit 4 Kohlenstoffatomen einen analogen Ursprung anzunehmen. Leiten sich nun alle diese Säuren vom Aldehyd her, so kann wohl auch die Oxalsäure in ähnlicher Weise entstehen:

$$\begin{array}{l} H\!:\!CH_2.CHO \\ O\!:\!CH.CH_3 \\ H\!:\!CH_2.CHO \\ \text{3 Mol. Aldehyd} \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} CHOH.CO_2H \\ COH.CO_2H \\ CHOH.CO_2H \\ \text{Citronensäure} \\ \text{(Aconitsäure, Tricarballylsäure)} \end{array}$$

$$\begin{array}{lll} HCH_2.CHO & CH_2.CHO & CH_2.CO_2H \\ OCH.CH_3 \rightarrow & CHOH.CH_3 \rightarrow & CHOH.CO_2H \\ \text{2 Mol. Aldehyd} & \text{Aldol} & \text{Äpfelsäure} \end{array} \Big\} \text{ Weinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure}$$

$CH_3.CHO \rightarrow$ Essigsäure (Glycolsäure, Oxalsäure).

Noch glatter ließe sich die pflanzliche Säuresynthese erklären, wenn statt Acetaldehyd der Glycolaldehyd zum Ausgangspunkt genommen wird. Da jedoch bis jetzt keine Stütze für die Annahme einer intermediären Bildung von Glycolaldehyd bei der Zuckerdissimilation gefunden worden ist (vgl. W. Löb, Biochem. Z. 12), wollen wir hier die mit diesem Stoff möglichen Synthesen nicht weiter diskutieren. Es soll auch nicht unerwähnt bleiben, daß Weinsäure und Oxalsäure durch direkte kräftige Oxydation von Zucker erhalten werden können; wenn diese biologisch weniger wahrscheinliche Bildungsweise angenommen wird, so müßte man der Bildung der Citronensäure eine Sonderstellung anweisen.

Es bleibt endlich noch übrig, den Mechanismus zu erforschen, nach welchem die oben besprochenen Pflanzensäuren weiter veratmet werden. Eine Entsäuerung von Succulenten oder von fleischigen Früchten findet nur bei Sauerstoffzutritt statt. Hieraus darf jedoch wohl nicht geschlossen werden, daß Pflanzensäuren überhaupt zur Unterhaltung einer anaeroben Atmung unfähig seien. Wir wissen, daß die mehrbasischen Säuren, wie z. B. Äpfelsäure, rein photochemisch Kohlensäure abspalten, also ohne Mitwirkung von Sauerstoff (S. 180), und müssen demnach annehmen, daß es die sekundär entstehenden einbasischen Säuren sind, etwa wie Glycolsäure und Ameisensäure, welche erst mit Hilfe einer Oxydation zum Verschwinden gebracht werden können. Am zwanglosesten scheint die Annahme, daß Glycolsäure über Glyoxylsäure zu Oxalsäure oxydiert wird; diese spaltet CO_2 ab und gibt dabei Ameisensäure, welche rasch vollständig zu Kohlensäure verbrannt wird.

Indessen kann es als sichergestellt angesehen werden, daß wenigstens in fleischigen Früchten die Säuren keiner vollständigen Oxydation zu CO_2 und H_2O unterliegen; ein Teil des organischen Säuremoleküls wird, scheint es, zu rückgängigen Zuckersynthesen wieder verwertet (Gerber, l. c. S. 154). Über den Chemismus des Vorganges lassen sich nur Hypothesen vorbringen; man kann allgemein annehmen, daß die relativ sauerstoffärmeren Spaltreste, welche nach einer Kohlensäureabgabe übrig bleiben, in statu nascendi zu Zucker kondensiert werden.

Bezüglich der chemischen Natur der auf Phenole wirkenden Oxydationsenzyme hat es sich in dem einzigen Fall, wo ihre Zusammensetzung ermittelt worden ist, erwiesen, daß sie mit Neutralsalzen von mehrbasischen Oxysäuren zusammenfallen (S. 74).

Noch vollständig unbekannt ist die chemische Beschaffenheit der sog. „Reduktasen", welche sehr wahrscheinlich nichts anderes sind, als irgend welche Stoffe mit reduzierenden Eigenschaften. Man dürfte zu weit gehen, wenn man mit Palladin („Das Blut der Pflanzen", Bot.

Ber. 26) die Gegenwart von Reduktasen in jedem Pflanzenorgan annimmt, welches die Fähigkeit besitzt, an der Luft durch Oxydation gebräunte Pflanzenextrakte wieder zu entfärben. Diese Wirkung kann einfach dadurch bedingt sein, daß die lebende Pflanze Stoffe bildet, welche nach Sauerstoff noch begieriger sind als die Chromogene der genannten Extrakte. Sehr wahrscheinlich entstehen bei den Dissimilationsspaltungen kräftig reduzierende Reste, welche bei beschränktem Sauerstoffzutritt diesen Stoff schon im Protoplasma vollständig absorbieren, bevor er die inneren Safträume erreicht. Aber auch ohne Hilfe derartiger Organisationsverhältnisse sind sie vielleicht den namentlich aus Phenolen und Gerbstoffen bestehenden Chromogenen im Zellsaft in der freien Konkurrenz um Sauerstoff überlegen. Wird aber durch Verletzung, Tötung des Protoplasmas oder Auspressen die Konkurrenz um Sauerstoff zwischen den Plasmabestandteilen und dem Zellsaft aufgehoben, so erfolgt auch eine Oxydation der aromatischen Chromogene, wie an zerschnittenem Fruchtfleisch und Rindenparenchym, sowie auch an vielen Pilzen leicht beobachtet werden kann.

Ein Überblick über die gewonnenen Resultate liefert das wesentliche Ergebnis, daß der von PFEFFER vorausgesehene genetische Zusammenhang zwischen aerober und anaerober Atmung in bezug auf das vor allem in Betracht kommende Atmungsmaterial, den Zucker, tatsächlich besteht, wenn auch das chemische Studium der betreffenden Vorgänge noch viele Einzelheiten aufzuklären hat.

An den primären Zuckerspaltungen beteiligt sich eventuell anwesender Sauerstoff nicht, bis die Stufe der Glycerinaldehyd- (oder Dioxyaceton-)Bildung erreicht worden ist. Von diesem oder einem späteren Stadium der Umsetzung an hängt es aber von der Sauerstoffkonzentration im Medium ab, welchen Weg die Dissimilation einschlägt. Bei Sauerstoffmangel führen reine Spaltungen und Umlagerungen wahrscheinlich zu Milchsäure, dann zu Aldehyd und Ameisensäure, schließlich zu Alkohol und Kohlensäure. Ist Sauerstoff vorrätig, so wird entweder der Glycerinaldehyd bzw. das Dioxyaceton zu organischen Säuren, möglicherweise in erster Linie Mesoxalsäure oxydiert, oder auch trifft die Oxydation erst den aus der Milchsäure hervorgehenden Aldehyd bzw. seine Kondensationsprodukte.

Literatur über die anaerobe Atmung findet man z. B. in KOSTYTSCHEWS in den Scripta Bot. Hort. Imp. Petropolit. 25 veröffentlichter Abhandlung (1907).

Kap. V. Gärung.

Es ist kein chemisch definierter Begriff, den wir mit dem Worte Gärung verbinden. Vielmehr bezeichnet man damit mannigfache chemische Umsetzungen und Spaltungen, welche durch niedere Orga-

nismen, wie Bakterien, Hefen und Schimmelpilze, hervorgerufen werden. Wenn somit aber auch die eigentlichen Gärungen auf die genannten chlorophyllfreien Klassen der Pflanzenwelt beschränkt sind, so geht doch das Interesse, welches die Gärungsreaktionen darbieten, weit über diese engen Grenzen hinaus; haben wir doch bereits bei Behandlung der intramolekularen Atmung gesehen, was für eine bedeutende Rolle den Spaltungen zukommt, welche die alkoholische Gärung einleiten.

Den Chemismus dieses wichtigsten aller Gärungsprozesse finden wir also in hoch organisierten Pflanzen wieder, und so werden wir wohl auch andere Enzyme und Enzymwirkungen, welche wir jetzt als Charakteristika einzelner Klassen von Mikroorganismen ansehen, in den Organen höherer Pflanzen einmal wiederfinden.

Die alkoholische Gärung.

Wenige biologisch-chemische Reaktionen sind Gegenstand so eingehender Diskussionen gewesen und haben so verschiedene Deutung gefunden, wie die sogenannte alkoholische Gärung. Ich brauche nur an den langen Streit zwischen Liebig und Pasteur zu erinnern; seine Grundzüge sind allgemein bekannt, die Einzelheiten der historischen Entwickelung findet man in mehreren Spezialwerken (vgl. die Literaturhinweise S. 198). Bekannt ist auch die Lösung, welche das Gärungsproblem 1897 durch E. Buchners Experiment gefunden hat: Die alkoholische Gärung ist eine Enzymwirkung, insofern mit dem Leben der Hefezellen verknüpft, als die Hefe nur solange sie lebt das wirksame Enzym bzw. die Enzyme bildet; insofern unabhängig von dem lebenden Organismus, als das Enzym seine Wirksamkeit, und zwar in allen wesentlichen Punkten unverändert auch außerhalb desselben entfalten kann.

Wir wenden uns jetzt sofort den bei der alkoholischen Gärung eintretenden chemischen Umwandlungen des Zuckers und den dabei beteiligten Enzymen zu; hierauf werden wir versuchen, diese für das Leben der Hefe fundamentalen Reaktionen mit den übrigen chemischen Vorgängen in der Hefezelle in Zusammenhang zu setzen.

Die chemischen Umwandlungen des Traubenzuckers. Die bekannte Gleichung

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,CO_2 + 2\,C_2H_5OH$$

hat bereits Gay-Lussac aufgestellt und es ist zweifellos, daß diese Formel die Hauptreaktion der Gärung richtig wiedergibt. Allerdings ist diese Spaltung nicht die einzige, welche die Glucose erleidet; es treten nebenher andere Produkte auf, und zwar regelmäßig, aber doch in untergeordneter Menge. Es liefern 100 g Glucose — nach Versuchen von Pasteur, welche später von Jodlbauer für Reinhefe bestätigt wurden — bei der Vergärung mit lebender Hefe 48,3 g Alkohol, 46,4 g

CO_2, 2,5 bis 3,6 g Glycerin und 0,4 bis 0,7 g Bernsteinsäure, während der Rest von der Hefe selbst zur Bildung von Zellsubstanz verbraucht wird.

Was das Vorkommen des Glycerins betrifft, so scheinen BUCHNER und MEISENHEIMER neuerdings die Frage, ob es aus dem Fett der Hefe, aus dem Eiweiß oder endlich aus dem Zucker selbst stammt, zur Entscheidung gebracht zu haben. Die Glycerinbildung tritt nämlich bei der Selbstgärung der Hefe nicht ein oder nur in dem Maße, als es die geringe vergorene Zuckermenge bedingt; auch werden (bei Versuchen mit Preßsaft) bei weitem nicht die dem Glycerin entsprechenden Fettsäuremengen gefunden. MEISENHEIMER vermutet deswegen die Entstehung durch Reduktion des Glycerinaldehyds, welchen man als Zwischenprodukt der Reaktion Glucose → Milchsäure annimmt (s. S. 187).

Als unwesentliche Nebenprodukte treten bei der Gärung auf: geringe Mengen von Önanthäther, Acetaldehyd, Acetal und Essigsäure. Ungewiß ist, ob der Aldehyd durch Oxydation des Alkohols entsteht. Gewisse Gründe sprechen dafür, daß wenigstens die Essigsäure sich nicht auf diesem Wege bildet, sondern durch direkte enzymatische Spaltung des Zuckers nach der Formel

$$C_6H_{12}O_6 = 3\,CH_3.CO_2H.$$

Bernsteinsäure entsteht bei der zellfreien Gärung nicht. Nach neuen Versuchen von F. EHRLICH bildet lebende Hefe aus Glutaminsäure fast quantitativ Bernsteinsäure; damit ist wohl der Ursprung dieser Säure gefunden.

Die Aufklärung über die Bildung des Fuselöls verdanken wir gleichfalls F. EHRLICH (Chem. Ber. **39** und **40**). Er stellte fest, daß zahlreiche α-Aminosäuren bei der Hefegärung in den um ein Kohlenstoffatom ärmeren Alkohol übergehen, z. B.

$$\underset{\text{Leucin}}{(CH_3)_2CH.CH_2.CH(NH_2)CO_2H} \longrightarrow \underset{\text{Amylalkohol}}{(CH_3)_2CH.CH_2.CH_2OH} + NH_3 + CO_2$$

Dieser Vorgang wird nach F. EHRLICH passend als „alkoholische Gärung der Aminosäuren" bezeichnet. Wie H. PRINGSHEIM gefunden hat, ist sogar bei mehreren Hefenorganismen das Gärvermögen überhaupt von der Gegenwart eines α-Aminosäurerestes —NH.CH.CO— in der Stickstoffnahrung abhängig (Biochem. Z. 8).

Die höheren Alkohole (Fuselöl) entstehen hauptsächlich gegen Ende der Gärung, wo die Gärkraft der Zellen bereits geschwächt ist und verhältnismäßig viel von ihrem eigenen Eiweiß abgebaut wird. Demgemäß hat H. PRINGSHEIM (Biochem. Z. 8) auch gefunden, daß weniger kräftige Gärungsorganismen, wie z. B. *Mucor racemosus*, verhältnismäßig mehr Fuselöl bilden, als gute *Saccharomyces*-Hefe (nebenbei sei bemerkt, daß hiermit zum ersten Male eine Fuselölbildung bei anderen als echten Hefen nachgewiesen ist). Ganz allgemein ist die Produktion von Amylalkohol verhältnismäßig um so reichlicher, je weniger Äthylalkohol ein Pilz zu erzeugen vermag.

PRINGSHEIM teilt folgende Werte über das Gärvermögen verschiedener Pilzarten gegenüber Leucin in 0,3 proz. Lösung mit:

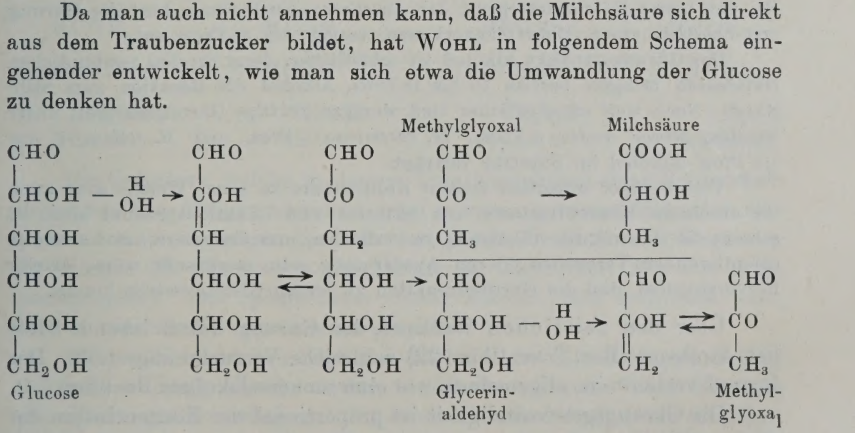
	g Leucin in Amylalkohol übergeführt	In Proz. der Theorie
Mucor racemosus	0,0457	18,2
Rhizopus Tonkinensis . .	0,0438	17,5
Monilia candida	0,0246	9,8
Torula V	0,0278	10,1
Logos-Hefe	0,0976	39,0

Wesentlich ist das Ergebnis, auf welches die Versuche mit Buchnerschem Preßsaft hindeuten, daß auch bei der zellfreien Gärung Alkohol und Kohlensäure in äquimolekularen Mengen entstehen. Wenn dabei auch aus verschiedenen Gründen die Spaltung nicht vollständig verläuft, so gilt doch auch hier im wesentlichen die einfache Gärungsgleichung.

In welcher Weise vollzieht sich nun diese Spaltung in Alkohol und Kohlensäure, welche Zwischenprodukte treten dabei auf? So interessant diese Frage in chemischer und biologischer Hinsicht ist, so haben wir doch erst in den letzten Jahren neue Einblicke in die chemische Seite des Gärungsproblems gewonnen.

Buchner und Meisenheimer lieferten zunächst für die bereits 1870 von A. v. Baeyer ausgesprochene Hypothese, daß Milchsäure als Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung auftritt, wichtige experimentelle Stützen; sie wiesen nach, daß im Hefepreßsaft wirklich Milchsäure auftritt und zugesetzte Milchsäure verschwindet (Chem. Ber. 37, 419 und 38, 620). Allerdings sind die Mengen in beiden Fällen gering, und insbesondere ist es auffallend, daß die Milchsäure nicht ebenso rasch vergoren wird wie der Traubenzucker; weitere Versuche sind also wünschenswert.

Da man auch nicht annehmen kann, daß die Milchsäure sich direkt aus dem Traubenzucker bildet, hat Wohl in folgendem Schema eingehender entwickelt, wie man sich etwa die Umwandlung der Glucose zu denken hat.



Anlagerungen und Abspaltungen von Wasser, wie sie hier angenommen werden, sind an anderen Körpern nachgewiesen und kommen

nicht selten vor. Auffallend ist nur, daß Methylglyoxal weder mit lebender Hefe noch mit Hefepreßsaft vergoren werden konnte. Von anderer Seite her ist Dioxyaceton, ein Isomeres des Glycerinaldehyds, als Zwischenprodukt angenommen worden (S. 175).

Was das weitere Schicksal der Milchsäure betrifft, so zerfällt dieselbe nach SCHADE (Biochem. Z. 7) zunächst in Acetaldehyd und Ameisensäure, welche sich weiter gegenseitig reduzieren und oxydieren zu Alkohol und Kohlensäure:

$$\underset{\text{Milchsäure}}{CH_3.CHOH.CO_2H} \longrightarrow \underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3.CHO} + \underset{\text{Ameisensäure}}{HCO_2H} \longrightarrow \underset{\text{Alkohol}}{CH_3.CH_2OH} + \underset{\text{Kohlendioxyd}}{CO_2}$$

Diese Reaktion hat sich auch mit rein chemischen Mitteln durchführen lassen.

Bei der langen Reihe von Zwischenprodukten, welche vom Traubenzucker zu Alkohol und Kohlensäure führen, ist es nicht wahrscheinlich, daß ein einziges Enzym als Katalysator fungiert, und BUCHNER und MEISENHEIMER haben auch gleichzeitig mit der Annahme einer intermediären Milchsäurebildung den Schluß gezogen, daß die „Zymase" kein einheitliches Enzym ist. Vielmehr werden wenigstens zwei Enzyme erforderlich sein, von denen das eine aus Glucose Milchsäure zu bilden vermag, während ein anderes die Milchsäure in Alkohol und Kohlensäure spaltet. Während man letzteres dem allgemeinen Nomenklaturprinzip zufolge Lactacidase genannt hat, bezeichnet man dasjenige, welches den Traubenzucker direkt angreift, als Zymase im engeren Sinne. Indessen ist es noch nicht gelungen, die beteiligten Enzyme voneinander zu trennen oder einzeln zur Wirkung zu bringen. Man behält daher für den bei der Alkoholgärung beteiligten Enzymkomplex zweckmäßig den Namen Zymase bei.

Die Konzentrationsgrenzen wechseln mit den verschiedenen Arten. Bei den besten Gärungserregern, den *Saccharomyces*-Formen, hört die Gärung erst oberhalb einer (Rohr-)Zuckerkonzentration von 35 Proz. auf.

Das Gärungsprodukt Alkohol ist schädlicher, denn bei den gewöhnlichen Heferassen bringen bereits 10 bis 18 Proz. Alkohol die Reaktion zum Stillstand. Noch weit empfindlicher sind weniger kräftige Gärungserreger, unter welchen *Mucor erectus* 8 Proz., *M. racemosus* 3 Proz. und *M. stolonifer* nur 1,3 Proz. Alkohol im Substrat verträgt.

Viel weniger schädlich scheint Kohlensäure zu sein. Welche aber auch die absoluten Konzentrationen von Substrat und Reaktionsprodukt sind, so scheint die Gärung nie vollständig zu verlaufen, und besonders aus ABERSONS orientierenden Versuchen, deren Ausdehnung sehr erwünscht wäre, scheint hervorzugehen, daß die Gärungsreaktion zu einem Gleichgewicht kommt.

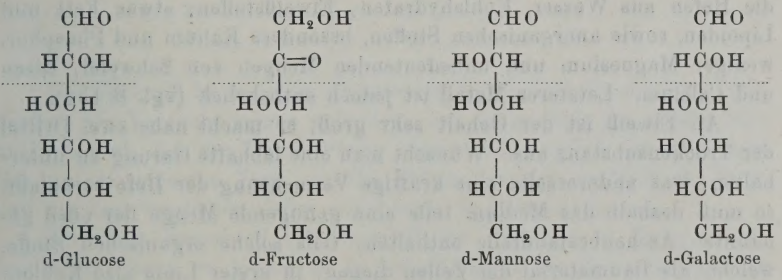
Über den zeitlichen Verlauf der Gärung durch lebende Hefe hat ABERSON (Rec. Trav. Chim. 22) zahlreiche Versuche angestellt. Der Prozeß verläuft im allgemeinen wie eine monomolekulare Reaktion.

Die Gärungsgeschwindigkeit ist proportional der Konzentration der Hefe. Wie bei anderen enzymatischen Reaktionen, so vermindert auch hier sowohl das Substrat (Glucose) wie das Reaktionsprodukt (Alkohol)

die Geschwindigkeit, so daß die Konstante mit wachsender Zuckerkonzentration abnimmt.

Auch die Zuckerspaltung durch Preßsaft folgt der Kurve für monomolekulare Reaktionen, wenigstens soweit die Zymase (und das zugehörige Co-Enzym) intakt bleibt (Euler, H. 44). Aber die Reaktionsgeschwindigkeit steigt jetzt schneller als die Konzentration des zugesetzten Preßsaftes. Statt proportional mit der ersten Potenz der Konzentration, also mit C, steigt die Reaktionskonstante k (vgl. S. 83) proportional mit $C^{1,2}$ bis $C^{1,7}$, je nach verschiedenen Umständen. Arbeitet man, wie Herzog getan hat, mit Acetondauerhefe, so erreicht sogar der Exponent den Wert 2, es wird also die Gärungsgeschwindigkeit proportional dem Quadrat der Hefekonzentration. Ob dieses Ergebnis darauf beruht, daß die Zymase nicht einheitlich ist oder aber darauf, daß bei den genannten Versuchen nicht nur die Konzentration des Enzyms, sondern gleichzeitig diejenige des Co-Enzyms eine Konzentrationsänderung erfahren hat, kann ohne weitere ergänzende Versuche nicht entschieden werden.

Von den Hexosen hat sich außer Glucose auch Mannose, Galactose und eine Ketose, nämlich Fructose, gärungsfähig erwiesen. Glucose und Fructose zeigen kaum Unterschiede hinsichtlich der Spaltungsgeschwindigkeit, auch Mannose weicht wenig davon ab. Hält man also an der jetzt wohl allgemeinen Annahme fest, daß es die Verbindung zwischen Enzym und Substrat ist, welche der Reaktion unterliegt, so kann man den Schluß ziehen, daß diese Verbindung von dem identischen Teile dieser drei Zucker vermittelt wird:



Die Galactose, welche in diesem Teile hinsichtlich eines Kohlenstoffatoms von den übrigen abweicht, wird nur von gewissen Hefearten vergoren, von untergäriger Bierhefe und ihrem Preßsaft viel langsamer als Glucose (E. Fischer u. Thierfelder, Chem. Ber. 27; Buchner, Monographie). Die Spiegelbilder dieser Zucker, also l-Glucose usw., werden von *Saccharomyces* nicht gespalten.

Zu erwähnen ist hier, daß sich auch bei der (nicht enzymatischen) Milchsäurebildung durch verdünnte Alkalien Glucose und Fructose quantitativ gleich verhalten. Aus beiden Zuckern entstehen nämlich: 50 bis 60 Proz. inaktive Milchsäure, 0,5 bis 2 Proz. Ameisensäure und 30 bis 50 Proz. eines Gemisches mehrwertiger Oxysäuren. Galactose

gibt dagegen noch nicht 20 Proz. Milchsäure und etwa 70 Proz. des Polyoxysäurengemisches (Meisenheimer, Chem. Ber. 41).

Was andere Zuckerarten betrifft, so ist bereits früher erwähnt worden, daß Pentosen der alkoholischen Gärung nicht unterliegen, wie überhaupt keine Monosen, deren Kohlenstoffatomzahl nicht durch drei teilbar ist. Die Di- und Polysaccharide sind direkt von Zymase nicht angreifbar, sie müssen erst zu Hexosen hydrolysiert werden. Die Hefe, sowohl die lebende wie die Dauerhefe, und der Hefepreßsaft enthalten aber stets einen solchen Vorrat hydrolysierender Enzyme, daß beispielsweise Rohrzucker ebenso schnell vergoren wird wie Glucose.

Anhaltspunkte über die Zusammensetzung der gärungserregenden Enzyme besitzen wir nicht; angesichts der großen Zahl verschiedener im Hefepreßsaft gelöster Stoffe erscheint auch die Isolierung der Zymase noch weit schwieriger als eine Reindarstellung anderer Enzyme.

Dagegen haben die Untersuchungen von Harden und Young (Proc. Roy. Soc. B 77 — 80), sowie von Buchner und seinen Mitarbeitern den sehr interessanten Nachweis erbracht, daß an der alkoholischen Gärung organisch gebundene Phosphorsäure beteiligt ist. Demgemäß wird älterer Hefepreßsaft sowohl durch Zusätze von gekochtem Preßsaft als von Lecithin u. dgl. aktiviert, andererseits durch Behandlung mit kolloidem Eisenhydroxyd, welches die Phosphate entfernt, geschwächt.

Zur Biologie der Hefen.

Wie die übrigen heterotrophen Pflanzenorganismen bestehen auch die Hefen aus Wasser, Kohlehydraten, Eiweißstoffen, etwas Fett und Lipoiden, sowie anorganischen Stoffen, besonders Kalium und Phosphor, weniger Magnesium und unbedeutenden Mengen von Schwefel, Eisen und Calcium. Letzteres Metall ist jedoch entbehrlich (vgl. S. 152).

An Eiweiß ist der Gehalt sehr groß, er macht nahe zwei Drittel der Trockensubstanz aus. Wünscht man eine lebhafte Gärung zu unterhalten, was andererseits eine kräftige Vermehrung der Hefe veranlaßt, so muß deshalb das Medium teils eine genügende Menge der oben genannten Aschenbestandteile enthalten, teils solche organischen Stoffe, welche als Baumaterial der Zellen dienen, in erster Linie also Kohlenstoff- und Stickstoffquellen.

Der Kohlenstoff wird am besten aus Kohlehydraten (Zuckerarten) resorbiert, der Stickstoff aus Peptonen, Aminosäuren und Amiden, aber auch, obwohl weniger leicht, aus Ammoniumsalzen bzw. Ammoniak. Nitrate sind dagegen unbrauchbar. Wie bereits S. 186 erwähnt, ist es in vielen Fällen erforderlich, daß die Stickstoffnahrung den Aminosäurerest —NH . CH_2 . CO— enthält, und zwar gilt dies für die *Saccharomyces*-Arten, *Rhizopus tonkinensis*, *Mucor racemosus* und *Torula I.* Czapek hat gleichfalls gefunden, daß solche Verbindungen ausgezeichnete Nahrungsmittel für *Aspergillus niger* bilden. Andere Gärungserreger, besonders *Allescheria Gayonii* und *Torula V*, kommen nach H. Pringsheim ebenso gut mit anderer Stickstoffnahrung aus und können eine Gärung unabhängig von α-Aminosäureresten im Substrat herbeiführen.

Die Hefe hat mit vielen niedrigen Organismen eine relativ geringe Empfindlichkeit gegen Gifte gemein; sie erträgt auch recht hohe Salzkonzentrationen. Die Temperaturgrenzen für gewöhnliche Gärung werden folgendermaßen angegeben: Minimum unter 0°, Optimum bei 33°, Maximum bei 53°.

In Gegenwart geeigneter Nahrungsstoffe braucht die Hefe zu ihrem Leben keinen freien Sauerstoff; sie vermehrt sich auch ohne diesen vegetativ und erregt normale Gärung. Sauerstoff ist dagegen notwendig für die Bildung und Keimung der Sporen, ferner bei schlechter Stickstoffnahrung (z. B. Ammoniak), oder wenn die Hefe alt ist, also überhaupt unter ungünstigen Bedingungen. In allen Fällen wird jedoch die Gärung durch Sauerstoffzufuhr beschleunigt; Sauerstoff befördert nämlich in so hohem Grade die Vermehrung und den Zuwachs der Zellen, daß diese Wirkung die Gärungshemmung überwiegt, welche sich andererseits in Luftkulturen gegenüber den anaeroben Kulturen bemerkbar macht. Pedersen hat zur Aufklärung dieser Verhältnisse ausführliche Versuche angestellt (Medd. Carlsb. Lab. 1878). Er fand für die Gärkraft (Menge Zucker, welche in der Zeiteinheit von einem Teil Hefe vergoren wird) folgende Werte:

	Gärkraft	
	in Gegenwart	in Abwesenheit
	von Luftsauerstoff	
Nach 3 Tagen . .	0,6	0,9
„ 7 „ . .	1,4	1,7
„ 8 „ . .	1,3	1,9
„ 12 „ . .	0,9	1,5

Die Gärkraft ist somit im allgemeinen bei Sauerstoffmangel 40 Proz. größer. Die Versuche zeigen außerdem, daß junge Hefe die größte Gärkraft besitzt; bei der Durchlüftung ergab sich nämlich die kräftigste Gärung am siebenten Tage, wo die Hefemenge sich verfünffacht hatte und die ursprünglichen Zellen nicht mehr in Betracht kamen.

Trotzdem Sauerstoff die Gärkraft der einzelnen Zelle direkt herabsetzt, kann er jedoch in so hohem Grade die Entwickelung der Gärungserreger begünstigen, daß indirekt die absolute Menge vergorener Substanz gesteigert wird. Hieraus ergibt sich die praktische Regel, daß Durchlüftung vorteilhaft ist, wenn man eine starke Vermehrung der Hefemenge anstrebt (z. B. bei der Fabrikation von Preßhefe), daß aber die Luft auszuschließen ist, wenn man intensive ungestörte Gärung bei möglichst großer Alkoholausbeute pro Gewichtseinheit Hefe wünscht. Daß bei diesen ziemlich verwickelten Verhältnissen der Einfluß des Luftsauerstoffs auf die Gärung lange umstritten war, ist nicht auffallend. Pasteur hielt die Luft für schädlich, und geringe Hefemengen werden tatsächlich durch Sauerstoff leicht getötet. Pasteurs Annahme aber, daß zwischen der Atmung der Hefe in der Luft und der Gärung bei

Sauerstoffmangel direkter Antagonismus besteht, gilt nur unter gewissen Einschränkungen. Allerdings sind die beiden Prozesse insofern reziprok, als der eine abnimmt, wenn der andere wächst; qualitativ schließen sie einander aber nicht aus. Besonders ist nunmehr festgestellt, daß auch die reichlichste Sauerstoffzufuhr nicht imstande ist, die Alkoholgärung bei *Saccharomyces* wesentlich zurückzudrängen, indem selbst in einer Sauerstoffatmosphäre etwa $^3/_4$ des Zuckers vergoren werden (Buchner und Rapp; Giltay und Aberson, Jb. wiss. Bot. 26).

Ähnliches gilt auch von *Mucor racemosus*; derselbe behält nämlich nach Wehmers neueren Untersuchungen (Bot. Ber. 23) auch bei reichlichem Sauerstoffzutritt seine volle Gärkraft bei. Die entgegengesetzten Resultate Pasteurs und anderer Forscher sind noch unaufgeklärt. Zwar bildet sich die Kugelhefeform nur bei Luftabschluß, das Gärvermögen aber ist nicht ausschließlich an diese Form gebunden.

Obwohl es hier nicht unsere Aufgabe sein kann, eine Darstellung der speziellen Biologie und noch weniger der Morphologie der Gärungsorganismen zu geben, seien doch die wichtigsten Typen erwähnt, besonders in Hinsicht auf ihr chemisches Verhalten. Die eigentlichen Hefepilze, deren Systematik besonders von Reess und E. Chr. Hansen ausgearbeitet worden ist, werden alle der Gattung *Saccharomyces* zugezählt. Diese Gattung umfaßt außerdem noch einige andere Arten, denen die Tätigkeit der Alkoholbildung wenigstens in größerem Maßstabe abgeht. Die beiden Rassen der Bierhefe, die obergärige und die untergärige, werden als Varietäten einer und derselben Art, *S. cerevisiae*, aufgefaßt und sollen nur an verschiedene Temperaturen angepaßt sein; die erstere sproßt bei 12 bis 24°, die letztere bei 5 bis 10°. Beide invertieren Malz- und Rohrzucker, d. h. sie enthalten Maltase und Invertase.

Die Gärung des Weines kann zum Unterschied von derjenigen des Bieres ohne Gefahr nach spontaner Infektion erfolgen, und zwar sind es in diesem Falle hauptsächlich zwei Arten, welche die Umsetzung beherrschen, nämlich *S. ellipsoideus* und *S. apiculatus*. Der Säuregehalt des Traubensaftes bildet einen guten Schutz gegen Infektion durch Bakterien. *S. apiculatus* ist speziell auf Fruchtsäfte angewiesen, da er keine invertierenden Enzyme — Maltase oder Invertase — besitzt und deshalb Malz- oder Rohrzucker nicht angreifen kann. Er erträgt übrigens nur 5 Proz. Alkohol. *S. ellipsoideus* und *S. cerevisiae* können mehrere Generationen hindurch ihr natürliches Substrat (Traubensaft bzw. Bierwürze) gegenseitig vertauschen, ohne dadurch eine physiologische Veränderung zu erfahren.

Unter den Schimmelpilzen, welche in Kugelhefeformen auftreten können und die Fähigkeit besitzen, Zucker zu vergären, hat *Mucor amylomyces* eine gewisse praktische Bedeutung in Brennereien gewonnen, da er gleichzeitig Stärke (aus Reis und Mais, nicht aber aus Kartoffeln) verzuckern und eine kräftige alkoholische Gärung hervorrufen kann. Bei der Verwendung des

erwähnten Schimmelpilzes darf man deswegen die Maische ohne Rücksicht auf die Zerstörung ihrer Diastase durch Erhitzen vollständig sterilisieren und impft sie dann mit reinem *M. amylomyces*.

Aus *Aspergillus niger* hat JUNITZKI kürzlich einen gärkräftigen Preßsaft erhalten.

Schließlich seien einige alkoholbildende Bakterien erwähnt.

Bacillus amylozyme aus Seinewasser verzuckert und vergärt Stärke anaerob.

Bacillus aethylicus aus Heu bildet Alkohol aus Glycerin und aus Mannit.

Bacillus orthobutylicus und *Granulobacter butylicum* vergären Glucose zu n-Butylalkohol. Die Reaktion ist mit der Buttersäuregärung (s. S. 196) nahe verwandt; andererseits dürften die einleitenden Spaltungsvorgänge mit denjenigen der gewöhnlichen alkoholischen Gärung zusammenfallen.

Milchsäuregärung.

Nach der einfachen chemischen Formel:

$$C_6H_{12}O_6 = 2\,C_3H_6O_3 = 2\,CH_3.CHOH.CO_2H$$

besteht die Milchsäuregärung in der Spaltung eines Moleküls Hexose in zwei Moleküle Milchsäure. Diesen Vorgang haben wir bereits als eine Phase der alkoholischen Gärung kennen gelernt. Während aber die Milchsäurebildung im letzteren Falle nicht oder kaum hervortritt, da der Prozeß unmittelbar weiter fortschreitet, so bilden viele Bakterien praktisch bedeutende Mengen der Säure. Alle dazu befähigten Formen können als Material für die Milchsäurebildung Glucose, Fructose und Galactose anwenden, die meisten außerdem Maltose und Saccharose; nur wenige aber sind imstande Pentosen, Stärke, Glycerin und Mannit zu verarbeiten.

Auch den Milchzucker können nur gewisse Arten angreifen und dadurch das Sauerwerden der Milch bewirken, nach BOURQUELOT soll hierbei eine vorhergehende Spaltung zu Hexosen nicht stattfinden. Unter diesen Milchbakterien sind *Bacterium acidi lactici* und *Micrococcus acidi lactici* besonders häufig. Erstere Art, welche in der Milch bis zu 0,6 Proz. d-Milchsäure bildet, arbeitet am besten bei 32 bis 38°, ihr Minimum liegt bei etwa 12°. Letztere Art entwickelt auch Kohlensäure.

Unter den Formen, welche Milchzucker nicht zersetzen können und also Milch nicht säuern, ist *Bacillus Delbrückii* bemerkenswert. Er liefert l-Milchsäure und erträgt unter günstigen Ernährungsbedingungen eine ungewöhnlich hohe Konzentration der freien Säure, nämlich 1,8 Proz., während die Mehrzahl der Formen höchstens 0,5 Proz. Milchsäure oder 0,04 Proz. Schwefelsäure ertragen. *B. Delbrückii* ist bei ziemlich hohen Temperaturen tätig; sein Minimum liegt bei 18°, sein Maximum bei 40 bis 46°. Das Sauerstoffbedürfnis der Milchsäurebakterien ist nicht besonders hoch.

Wegen der Empfindlichkeit der Milchsäureorganismen gegenüber dem Säuregehalt ihres Mediums hat man für die stetige Neutralisation der sich bildenden Säure zu sorgen, wenn man größere Mengen davon zu erhalten wünscht; man bewirkt dieses Abstumpfen durch Kreide oder Zinkcarbonat. Die Drehungsrichtung der Milchsäure beruht teils auf der Art der Gärungs-

organismen, teils auf der Beschaffenheit des Substrats und der Stickstoffnahrung.

Nach PERÉ bildet *Bacterium coli* (Ann. Inst. PASTEUR 12):

dl-Milchsäure	auf	Mannose	+	Pepton		bei	38°
l- „	„	„	+	Ammoniumsalzen		„	38°
d- „	„	„	+	„	+ 0,5 Proz. Phenol	„	38°
d-u.dl- „	„	„	+	„	+ 0,5 „ „	„	25°

Die Milchsäuregärung verläuft nie quantitativ nach der oben angegebenen einfachen Spaltungsformel; an Stelle der theoretischen hundert Prozente liefert der Zucker höchstens 84 Proz. Milchsäure. In dem Rest findet man unter anderem Essigsäure bis zu 3,7 Proz.

Eine Milchsäuregärung findet auch während des Reifens des Käses statt; indessen verschwindet die Säure in einem späteren Stadium. Außer den Milchsäurebakterien sind an dem genannten Prozeß auch *Thyrothrix*-Arten, Buttersäurebakterien und proteolytische Enzyme der Milch beteiligt.

Bei vielen praktisch verwerteten Gärungsvorgängen haben wir eine Kombination von Alkohol- und Milchsäuregärung vor uns, wobei bald der eine, bald der andere Prozeß die Oberhand gewinnt. Bei der Bereitung von Berliner Weißbier und sogenanntem Ingwerbier herrscht immer noch die Alkoholbildung vor, außerdem erzeugen Bakterien etwas Milchsäure und im letzteren Falle Essigsäure. Gewisse Naturvölker verstehen es, aus Milch berauschende Getränke zu bereiten, z. B. Kumys aus Stutenmilch und Kefir aus Kuhmilch. Von gewöhnlicher Hefe wird Milchzucker weder hydrolysiert noch sonstwie angegriffen, aber die bei der Bereitung von Kumys und Kefir angewandte Hefe enthält auch Bakterien, welche Lactose zu spalten vermögen. Ist dies geschehen, so können die echten Hefezellen alkoholische Gärung hervorrufen. Außerdem beobachtet man in der vergärenden Milch die Bildung von Milchsäure und eine solche Veränderung des Caseïns, daß dasselbe von Säuren nicht mehr koaguliert wird.

Bei anderen gemischten Gärungen spielt wiederum die Milchsäurebildung eine Hauptrolle, während die Alkoholproduktion weniger hervortritt. Solche Vorgänge beobachtet man z. B. am Sauerkraut, Sauerheu und Sauerbrot. Der Sauerteig wird durch die Wirkung einer Bakterie, *Bacillus levans*, aufgetrieben, welcher außer Milchsäure auch noch Kohlensäure und Wasserstoff entwickelt.

Mikrobiologische Oxydationen.

Die hierher gehörigen Reaktionen werden oft Oxydationsgärungen genannt, eine Bezeichnung, welche berechtigt ist, wenn man sich an die im Anfang des Kapitels gegebene populäre Definition der Gärung hält und von dem prinzipiellen Unterschied zwischen einer anaeroben Spaltung (wie der alkoholischen Gärung) und einer Oxydation absieht.

Gewisse *Saccharomyces*-Arten, wie *S. membranaefaciens*, vergären nicht die Zuckerarten selbst, sondern bilden auf der Oberfläche gärender, zucker-

haltiger Flüssigkeiten Häute und oxydieren daselbst den Alkohol zu Kohlensäure und Wasser, sowie zu ein wenig Essigsäure. *Mycoderma cerevisiae* und *M. vini* arbeiten in gleicher Weise und bilden auf Bier und Wein eine sogenannte Kahmhaut. Sie ertragen höchstens 12 Proz. Alkohol und 1 Proz Essigsäure; durch stärkere Spritzusätze kann man also ihre Entwickelung auf Wein verhindern, dessen Alkoholgehalt sie sonst herabsetzen. Sie sind auch imstande, Äpfelsäure — und zwar leichter als Weinsäure — aufzuoxydieren und können dadurch zur Verbesserung nördlicher Weine beitragen.

Während für die gewöhnliche Hefe der Zucker gleichzeitig Atmungsmaterial und reines Nahrungsmittel (Kohlenstoffquelle) ist, findet man bereits bei den oxydierenden *Mycoderma*-Formen einen ausgesprochenen Unterschied zwischen der sogenannten zymotischen Nahrung, welche die Energiequelle bildet, und der sogenannten genetischen Nahrung, dem Wachstumsmaterial. Der Alkohol, welcher ihre zymotische Nahrung ausmacht und folglich in bedeutenden Mengen verbraucht wird, reicht trotzdem nicht allein für den Kohlenstoffbedarf der Organismen aus, wenn dieselben sich kräftig entwickeln sollen (A. Schultz, Ann. d. Önol. 7).

Die **Essiggärung** ist die typische Oxydationsgärung. Sie besteht hauptsächlich in einer Oxydation von Alkohol zu Essigsäure und Wasser durch Luftsauerstoff:

$$C_2H_5OH + 2\,O = CH_3.CO_2H + H_2O,$$

aber das hierbei wirksame Oxydationsenzym der Essigsäurebakterien (vgl. Teil II, S. 73) kann auch andere Oxydationsreaktionen auslösen und verbrennt so, wenn die Gärung ihr Ende erreicht, einen großen Teil der Essigsäure zu Kohlensäure und Wasser. Ferner werden auch andere Alkohole durch Oxydation in die ihnen entsprechenden Fettsäuren verwandelt, Glycerin und Mannit werden zu Ketosen und Säuren oxydiert, Sorbit durch *Bacterium xylinum* zu Sorbose.

Entgegen der Kontakttheorie von Liebig betonte Pasteur, daß das Substrat dem Pilz als Nahrung dient; aber erst v. Knieriem und A. Mayer konnten klar beweisen, daß der Pilz nicht als katalytischer Sauerstoffüberträger vermittelst seiner Oberfläche wirkt, etwa in der Art, wie man sich früher die Katalyse durch Platinschwamm gedacht hat; vielmehr ist die Oxydation an seinen inneren Enzymgehalt gebunden (E. Buchner). Schon nach schwacher, vorsichtiger Erwärmung blieb die katalytische Wirkung aus, selbst wenn die Organismen im übrigen ganz unversehrt geblieben waren.

Die Essiggärung wird von mehreren Bakterienarten hervorgerufen, welche sich durch ihre Empfindlichkeit gegen Alkohol- und Essigsäurekonzentrationen des Substrats einigermaßen unterscheiden. Der Alkoholgehalt kann bis höchstens 12 Proz. ansteigen, der Essigsäuregehalt zu 8 bis 10 Proz. *Bacterium aceti* und *B. xylinum* enthalten Invertase und sind bei der Schnellessigfabrikation aus verdünntem Sprit wirksam. *B. rancens* und *B. Pasteurianum* veranlassen das Sauerwerden des Bieres an der Luft; Minimum bei 0^0, Maximum bei 40 bis 45^0, Optimum bei 33 bis 34^0.

Auch diese Organismen begnügen sich nicht mit Alkohol als alleiniger Kohlenstoffquelle, sondern fordern für ihre Nahrung andere Kohlenstoff-

verbindungen, wie Zucker, Milchsäure, Äpfelsäure, Citronensäure oder Essigsäure. Steht Glucose zur Verfügung, so begnügt sich der Pilz mit Nitraten als Stickstoffquelle, was sonst nicht immer der Fall ist.

Schweflige Säure ist als Reduktionsmittel ein kräftiges Gift für Essigbakterien, und man bedient sich deswegen der Schwefelung, um das Sauerwerden von Wein zu verhindern.

Buttersäuregärung.

Eine Anzahl anaerober Bakterien greifen Kohlehydrate und verschiedene Alkohole an und treten als Nachfolger der Milchsäurebakterien auf, wenn diese durch Sauerstoffmangel genötigt werden, ihre Wirksamkeit abzubrechen oder einzuschränken.

Buttersäure bildet sich dabei nicht nur aus Zucker, Mannit, Erythrit, Glycerin usw., sondern auch aus Milchsäure, wenn diese primär aus den eben genannten Stoffen entstanden ist. Man nimmt an, daß eine derartige Spaltung der Kohlenstoffkette stets der Buttersäurebildung aus Zucker und Mannit vorangeht, und der Vorgang stellt sich somit vom chemischen Standpunkte aus als eine Synthese dar. Normale Buttersäure enthält ja eine viergliedrige Kohlenstoffkette, Milchsäure und Glycerin nur eine dreigliedrige. Die Hauptreaktion bei der Buttersäuregärung des Zuckers läßt sich durch die Formel wiedergeben:

$$\underset{\text{Glucose}}{C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{n-Buttersäure}}{C_4H_8O_2} + CO_2 + 2\,H_2O$$

Diese Umsetzung ist indessen nicht die einzige; oft entstehen nebenbei reichliche Mengen anderer Fettsäuren (Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure) oder einwertiger Alkohole, wie Äthyl-, Butyl- und Amylalkohol. Ähnlich wie die Buttersäure zeigt auch der Butylalkohol stets die normale Struktur, und beide stehen offenbar in direktem Zusammenhang.

Über die Buttersäuregärung haben Buchner und Meisenheimer neuerdings eine interessante quantitative Studie mitgeteilt, in welcher gezeigt wird, wie man alle Synthesen dieses komplizierten Gärungsprozesses auf einen gemeinsamen Ausgangspunkt zurückführen kann (Chem. Ber. **41**, 1410). Der *Bacillus butylicus* Fitz führte Glycerin und Glucose in die gleichen Produkte über, aber in verschiedenen Mengen, welche in der folgenden Tabelle in Gramm angegeben werden:

	n-Butylalkohol	Äthylalkohol	CO_2	H_2	Ameisensäure	n-Buttersäure	Essigsäure	Milchsäure
100 g Glycerin gaben . . .	19,6	10,4	42,1	1,9	4,0	0,7	1,0	3,4
100 g Glucose gaben	0,7	2,8	48,1	1,4	3,4	26,0	7,5	10,0

Aus Glycerin, der wasserstoffreicheren Verbindung, erhält man also hauptsächlich Alkohole, aus Glucose größtenteils Säuren. Primär dürfte sich in beiden Fällen Milchsäure bilden, welche in Acet-

aldehyd und Ameisensäure zerfällt. Diese beiden Stoffe setzen sich entweder zu Alkohol und Kohlensäure um oder es kondensiert sich der Aldehyd zu Aldol, welcher sich je nach den Umständen zu n-Buttersäure umlagert oder durch Wasserverlust und Reduktion n-Butylalkohol gibt. Durch analoge Vorgänge läßt sich die Bildung der Gärungsprodukte der Cellulose erklären (vgl. unten), und möglicherweise führen auf diesem Wege die Pflanzen ihre bemerkenswerte Synthese von Fett aus Kohlehydraten durch, wie in Kap. VII näher entwickelt wird.

Unter den eigentlichen Buttersäurebildnern müssen in erster Linie *Bacillus (Clostridium) butyricus* und *B. Pasteurianus* erwähnt werden. Letzterer ist namentlich durch seine Fähigkeit zur Stickstoffbindung bekannt (Kap. II); ersterer bildet Buttersäure nicht bloß aus Milchsäure, sondern auch aus Weinsäure, Citronensäure, Äpfelsäure und Schleimsäure. Sein Optimum liegt bei 40°.

Die Buttersäurebakterien greifen zuweilen sogar das beständigste aller Kohlehydrate, die Cellulose, an und besonders Pectin; diese Tätigkeit soll für die Verdauung in den Gedärmen der Pflanzenfresser nicht ohne Bedeutung sein.

Die **Cellulosegärung** im engeren Sinne wird indessen von anderen Organismen vermittelt. Sie führt zur Bildung etwa gleicher Teile von Kohlensäure und Methan (Sumpfgas) aus Cellulose, allerdings nicht nach der einfachsten Spaltungsreaktion. Vielmehr hat Omeliansky gezeigt, daß der Vorgang aus zwei getrennten Reaktionsstufen besteht; erstens einer Methangärung:

$$C_6H_{10}O_5 \longrightarrow C_6H_{12}O_6 = 3\,CH_4 + 3\,CO_2$$

und zweitens einer Wasserstoffgärung, wobei außer Kohlensäure Wasserstoff frei gemacht wird. In beiden Fällen erhält man außerdem eine reichliche Menge von Fettsäuren, hauptsächlich Essigsäure neben etwas Buttersäure.

Es hat sich nun gezeigt, daß die Salze der Ameisensäure und Essigsäure durch Kloakenschlamm zu Gärungen veranlaßt werden, welche zu Wasserstoff und Kohlensäure bzw. zu Sumpfgas und Kohlensäure führen nach dem Schema:

$$CH_2O_2 = CO_2 + H_2$$
$$C_2H_4O_2 = CO_2 + CH_4$$

und man kann somit annehmen, daß die Gasentwickelung bei den oben erwähnten Methan- und Wasserstoffgärungen von den gleichzeitig auftretenden Fettsäuren herstammt, also sekundärer Natur ist.

Die **schleimige Gärung** in zuckerhaltigen Flüssigkeiten liefert ein Beispiel für kondensierende Gärungswirkungen. Die Zuckerarten werden in gummiähnliche, mit Alkohol fällbare Kohlehydrate $(C_6H_{10}O_5)_x$ übergeführt. Zugleich entstehen Kohlensäure und Wasserstoff, welcher einen Teil des Zuckers zu Mannit reduziert. *Streptococcus (Leuconostoc) mesenteroides* ist schleimbildend in Rohrzucker- und Traubenzuckerlösungen, nicht aber in Lösungen von Lactose, Maltose oder Dextrinen. Aus dem Milchsaft von *Euphorbia canariensis* hat neuerdings O. Emmerling einen Erreger der schleimigen Gärung isoliert, welcher auch Stärke umwandelt (Zbl. f. Bakt. [2] 21).

Es erübrigt noch, an ein paar Gärungsreaktionen zu erinnern, welche Zuckerarten unter der Einwirkung von Schimmelpilzen erleiden. Hierher gehört die Citronensäuregärung, wobei Citronensäure nebst Kohlensäure aus Glucose mit Hilfe von *Citromyces* entsteht (Wehmer 1894). Der wahrscheinlichste chemische Verlauf dieser Gärung geht aus der S. 182 mitgeteilten hypothetischen Bildungsformel hervor, denn es kann

nicht bezweifelt werden, daß die Citronensäurebildung in höheren und niedrigen Pflanzen in chemischer Hinsicht identisch ist. Mit dieser Auffassung läßt sich auch der Befund von Mazé und Perrier (Ann. Inst. Pasteur 18), daß Äthylalkohol eine Citronensäuregärung unterhalten kann, gut vereinbaren. *Citromyces* erträgt bis zu 20 Proz. freie Citronensäure.

Oxalsäure wird von *Penicillium* und einigen anderen Pilzen auf zucker-, glycerin-, mannit- und dulcithaltigem Substrat gebildet. Um ausgiebige Citronensäure- und Oxalsäuresynthesen mit Hilfe der genannten Pilze zu erzielen, muß man, wie immer in ähnlichen Fällen, für eine stetige Neutralisation der Säuren sorgen. *Aspergillus niger* bildet aus Aminosäuren nach O. Emmerling oxalsaures Ammonium.

Am Schluß dieser kurzen Darstellung der Gärungschemie soll noch einmal betont werden, daß wir in den meisten — vielleicht in allen — Gärprozessen nichts anderes zu erblicken haben als verschiedene Atmungsreaktionen, welche auch innerhalb der höheren Organismen verlaufen (vgl. voriges Kapitel). Nur vermögen die Gärungsorganismen, je nach ihrer Einrichtung und Ausstattung mit chemischen Hilfsmitteln — Enzymen — bald die eine, bald die andere dieser Reaktionen quantitativ bisweilen ganz außerordentlich zu steigern.

Literatur: E. Buchner, H. Buchner und M. Hahn: Die Zymasegärung, München 1903. — A. Mayer, Agrikulturchemie, Bd. VI, bearbeitet von J. Meisenheimer, 1906. — F. Lafar, Handbuch der techn. Mykologie, Jena 1905. — O. Emmerling, Zersetzung stickstofffreier organischer Substanzen durch Bakterien, Braunschweig 1902.

Kap. VI. Der Aufbau von Eiweißstoffen und deren Verwandlungen in der Pflanze.

Bereits bei der Besprechung der Stickstoffassimilation haben wir die Synthese des Eiweißes berührt. Was darüber oben kurz erwähnt wurde, müssen wir hier etwas eingehender diskutieren, um zu einem Überblick über die Eiweißbildung zu gelangen. Einerseits haben wir dabei das dazu erforderliche Material und dessen chemisches Verhalten zu behandeln, andererseits die äußeren Bedingungen der Synthese.

Solange man die Konstitution der Eiweißstoffe so unvollständig kennt, wie dies noch jetzt der Fall ist, kann nicht die Rede sein von einer wirklichen chemischen Klarstellung der verschiedenen synthetischen Reaktionen, welche Stufe für Stufe diese außerordentlich großen und chemisch labilen Moleküle aufbauen. Wir müssen uns begnügen festzustellen, welche Stoffe als materielle Unterlage der Synthese

direkt notwendig sind, und können nur versuchen, die Entstehungsgeschichte der Proteïne im Organismus möglichst weit zu verfolgen.

Verhältnismäßig durchsichtig ist der Fall, welcher vorliegt, wenn das Eiweiß in jungen, im Wachstum begriffenen Teilen sich auf Kosten von Reservestoffen des Mutterorganes rekonstruiert. Es ist auch beinahe ausschließlich diese Art von Eiweißbildung, welche bis jetzt Gegenstand einer eingehenden chemischen Untersuchung gewesen ist. Ohne durch gleichzeitige Neubildung organischer Substanz (Kohlensäureassimilation) gestört zu werden, kann man z. B. in einem keimenden Samen die Menge und Zusammensetzung der Reserveproteïne und der übrigen Reservenahrungsstoffe ermitteln, ferner die Art ihrer hydrolytischen Spaltung und somit die Bausteine, welche später wieder zur Anwendung gelangen. Freilich wird auch hier das Bild getrübt, und zwar durch den Umstand, daß Abbau und Aufbau stets gleichzeitig erfolgen; ferner stören sekundäre Reaktionen, welche eintreten, wenn das Licht ausgeschlossen wird.

Das **Material** der Eiweißsynthese ist im allgemeinen von zweierlei Art, wie viele Umstände beweisen; es sind Aminosäuren und Kohlehydrate. Überall, wo ein Wiederaufbau von Eiweiß vorbereitet wird, werden auch diese beiden Stoffgruppen mobilisiert, und will man durch künstliche Ernährung den Zuwachs unterhalten, so muß man höheren Pflanzen nicht bloß Aminosäuren, sondern auch Kohlehydrate darbieten. Die große Bedeutung der letzteren zeigt sich z. B. bei den Keimlingen der Leguminosen, deren Eiweißmengen im Dunkeln abnehmen, weil der Abbau den Aufbau übertrifft. Später hört die Eiweißbildung ganz und gar auf, während Asparagin angehäuft wird. Der Vorrat der Leguminosensamen an Reservekohlehydraten ist nämlich oft verhältnismäßig klein (oder mangelt überhaupt), und wird er nicht bald durch im Licht eintretende Neubildungen ersetzt, so tritt ein Kohlehydratmangel ein, welcher die weitere Eiweißsynthese unmöglich macht. Im Gegensatz zu den Leguminosensamen sind Zwiebeln (*Allium cepa*) imstande, auch beim Treiben im Dunkeln ihren Eiweißgehalt erheblich zu vermehren; die Reservenahrung, welche sie enthalten, ist nämlich an Zucker so reich, daß dadurch das Bedürfnis der Proteïnsynthese vollständig gedeckt wird.

Bei *Allium cepa* fand Zaleski (Bot. Ber. 16) folgende Werte für den Gehalt an Eiweißstickstoff in 10 Zwiebeln:

	Vor dem Treiben	Nach 31tägigem Treiben (im Dunkeln)
Gramm Proteïnstickstoff	0,0517	0,0838
Gramm Proteïnstickstoff in Prozenten des Gesamtstickstoffs	32	52,5

Auch während der Winterruhe vermehrte sich die Menge des Eiweißstickstoffs; derselbe belief sich nämlich zwischen September und Januar auf

32 bis 33 Proz., zwischen März und Mai aber auf mehr als 50 Proz. des gesamten Stickstoffs. Während des letzten Teiles der Ruhe war also eine langsame spontane Treibung vor sich gegangen. Ähnliche Resultate erhielt Prianischnikow (Bot. Ber. 17) mit Zwiebeln und Iwanoff und andere Forscher mit anderen unterirdischen Speicherungsorganen, wie Kartoffeln, Möhren, Rüben und *Dahlia*-Knollen. Der Zucker kann übrigens sehr wohl bei der Eiweißsynthese durch Glycerin ersetzt werden (Kinoshita, Loew).

Palladin konstatierte, daß etiolierte Blätter von *Vicia faba* bei Dunkelkulturen auf 5- und 10proz. Rohrzuckerlösung ihren Eiweißgehalt vermehren. Schließlich zeigte Suzuki (Bull. Coll. Agr. Tokyo 2, 3), daß etiolierte Gerstenpflänzchen, auf Salpeterlösung gezogen, nur dann Eiweiß im Dunkeln zu bilden vermochten, wenn ihre Nährlösung gleichzeitig 5 bis 10 Proz. Rohrzucker enthielt; eine 1proz. Lösung war unzureichend.

Aus allen diesen Versuchen geht hervor, daß die Eiweißsynthese der Pflanzen, wie andere chemische Reaktionen, vom Mengenverhältnis der teilnehmenden Stoffe abhängt, und daß hier gewisse Gleichgewichte bestimmend sind.

Besonders klar hat Zaleski die Bedeutung der Kohlehydratmengen dargetan, indem er Sonnenblumenblätter im Dunkeln auf Knops Nährlösung teils mit 4proz. Fructose, teils ohne diesen Zucker züchtete. Im ersteren Falle vermehrte sich der Eiweißgehalt der Blätter, im letzteren nahm er ab (Bot. Ber. 15; Bot. Zbl. 87).

Aber nicht allein im Dunkeln ist eine reichliche Kohlehydratzufuhr nötig, um Eiweißkondensationen zu veranlassen. Frau Balicka hat gezeigt, daß in denjenigen Fällen, in welchen eine Kohlenstoffassimilation durch Mangel an Kohlensäure ausgeschlossen ist, das Licht nicht imstande ist, in kohlehydratfreien Lupinenpflänzchen Asparagin in Eiweiß überzuführen (Bull. Acad. Sc. Cracovie 1903).

Noch ein anderes Phänomen steht ohne Zweifel mit der Ausnutzung des Zuckers zur Eiweißbildung in Zusammenhang: die Eiweißmenge proteïnreicher, aber kohlehydratarmer Samen geht bei der Keimung auf ein relativ viel kleineres Minimum hinunter, als bei kohlehydratreichen Samen (Schulze und Flechsig, Landw. Vers.-St. 1885). Für Samen der ersteren Art bilden Lupinen ein gutes Beispiel. Nicht weniger als $^3/_4$ des Conglutins in *Lupinus luteus* verschwinden bei der Keimung im Dunkeln, um in erster Linie Asparagin zu bilden (63,5 Proz. des verschwundenen Eiweißstickstoffs wurden als Asparaginstickstoff wiedergefunden). Bei der Züchtung auf reinem Sand im Licht nahm dagegen das Conglutin nur mit 18 Proz. ab (A. Beyer, Landw. Vers.-St. 9). Bei Wicken betrug die Eiweißverminderung im Dunkeln 69 Proz. und war somit beinahe ebenso groß wie bei den Lupinen (Prianischnikow). Ein solch großes Defizit findet man in kohlehydratreichen Samen wie denen der Getreidearten nicht, da der durch Abbau erzeugte Verlust hier zum großen Teil durch die gleichzeitige Neubildung von Eiweiß mit Hilfe des reichlich mobilisierten Zuckers gedeckt wird. Im Malz

haben Osborne und Campbell den Eiweißumsatz quantitativ verfolgt (J. Am. Chem. Soc. 18). Sie fanden folgende Gehaltsänderungen bei der Keimung:

Abnahme der unlöslichen Proteïde	15,6 Proz.
„ „ alkohollöslichen Proteïne	31,2 „
Zunahme der in Kochsalz löslichen Proteïne . .	18,5 „

Dieselbe Arbeit liefert uns auch interessante Aufschlüsse in bezug auf die nächsten Umwandlungen, welche verschiedene Eiweißstoffe vor den tiefgehenden, zu Aminosäuren führenden Spaltungen erleiden. Zu allererst gehen die Proteïne der ruhenden Samen, vermutlich infolge einer schwachen Hydrolyse, in neue Eiweißstoffe über, welche leichter löslich und schwerer koagulierbar sind als die ursprünglichen und also vermutlich einfacher gebaut sind als diese; 60 Proz. der Malzproteïne bestehen aus einem solchen neugebildeten Eiweißstoff, Bynedestin, welcher bei 100° nicht koaguliert, in Kochsalzlösung löslich ist und mehr Kohlenstoff aber weniger Stickstoff enthält (53,2 Proz. C, 15,7 Proz. N) als Edestin. An Stelle des Hordeïns tritt ein anderes neues Proteïn auf, welches den Namen Bynin erhalten hat.

Nach Puriewitsch sollen Eiweißkörper in gewissen Fällen ohne vorhergehende, wenigstens tiefgreifende Spaltungen direkten Translokationen innerhalb der Keimlinge unterliegen (Jb. wiss. Bot. 31). Da die Diffusion durch die Zell- und Protoplasmawandungen wohl vernachlässigt werden darf, so könnte man zur Erklärung der genannten Erscheinung an eine Mitwirkung der Plasmodesmen oder feinen Protoplasmaverbindungen zwischen den Zellen denken.

Der vitale Abbau von Eiweiß liefert wahrscheinlich nicht nur im Malz, sondern ganz allgemein in erster Linie niedrigere, einfachere Proteïnstoffe; es liegt dann am nächsten, anzunehmen, daß fortgesetzte hydrolytische Spaltungen der Reihe nach zu Albumosen, Peptonen und Polypeptiden führen, wenn auch diesen Spaltkörpern, deren Nachweis in Mischungen nicht gerade leicht ist, bisher wenig Aufmerksamkeit gewidmet worden ist. Sowohl Albumosen wie Peptone sind auch beim pflanzlichen Eiweißstoffwechsel beobachtet worden (vgl. Neumeister, Z. f. Biol. N. F. 12 [1894]). Nedokutschajew hat die Gegenwart von Albumosen in unreifen Getreidekörnern konstatiert (Landw. Vers.-St. 56, 58) und Zaleski ihr Vorkommen in unreifen Erbsen wahrscheinlich gemacht (Bot. Ber. 23).

Wohl ist die Ansicht geäußert worden, daß gelegentlich Peptone wieder direkt zur Eiweißsynthese Verwendung finden können, ohne weitere Spaltungen zu erfahren; wahrscheinlich ist jedoch ein Abbau zu Polypeptiden und einfachen Aminosäuren weit häufiger. Bestimmte Angaben über diese Frage zu machen, stößt auf die größten Schwierigkeiten nicht nur aus chemisch-technischen Gründen, sondern auch deshalb, weil bei der Mobilisierung von Eiweiß ebenso wie bei dessen Aufspeicherung immer Umsetzungen in beiderlei Richtung gleichzeitig stattfinden. Man kann in irgend einem Augenblick nur die Differenz zwischen Abbau und Aufbau verzeichnen. Zwar hat man in der Nar-

kose ein Mittel, hier wie bei vielen anderen Vorgängen des Stoffwechsels, die aufbauenden Reaktionen zu hemmen, um die Spaltungen ungestört verfolgen zu können, und auf anderem Wege, nämlich durch Autodigestionsversuche, konnte Zaleski (l. c.) die Tätigkeit eines Eiweiß spaltenden Enzyms in reifenden, grünen Erbsensamen beweisen. Allein die bei einem künstlich rein gehaltenen Abbau von Eiweiß erhaltenen Resultate lassen sich nicht ohne weiteres auf den natürlichen Vorgang übertragen, denn wir wissen ja nicht, auf welcher Stufe der Zersetzung die Spaltprodukte in Gegenwart der zur Kondensation nötigen Bedingungen wieder als Bausteine verwertet und dadurch einem weiteren Zerfall entzogen werden. Zur Erläuterung des Gesagten müssen wir schon hier die in Kap. IX näher zu begründende Hypothese heranziehen, wonach der Aufbau und der Abbau eines organischen Pflanzenmaterials oft örtlich getrennt sind, insofern sie in verschiedenen Medien verlaufen müssen. Dieser Erwägung zufolge ist es zurzeit unmöglich anzugeben, inwieweit die Mobilisierung eines Reserveproteïns vollständig ist, d. h. inwieweit das Stadium der einfachen Aminosäuren tatsächlich durchlaufen wird.

Indessen ist mit den Aminosäuren noch nicht die äußerste Grenze des intracellularen Eiweißzerfalles erreicht. Am leichtesten läßt sich dies an Schimmelpilzen und Bakterien durch direkte Experimente zeigen; man züchtet sie in Nährlösungen von gewünschter Zusammensetzung und bietet ihnen zur Eiweißsynthese die zu prüfende Eiweißkomponente allein für sich oder zugleich mit Kohlehydraten.

Sogar in reinen Eiweißlösungen ruft *Aspergillus terricola* eine Bildung von Ammoniak hervor, offenbar weil die Aminogruppe der in das Eiweiß eingehenden Aminosäuren abgespalten wird (Marchal, siehe Czapeks Biochem. II, S. 94). Indirekt läßt sich auf eine gleiche „Desamidierung“ aus der Tatsache schließen, daß zur Protoplasmasynthese von *Aspergillus* eine einzige Aminosäure genügt (Emmerling, vgl. unten); auch reine Polypeptide sind ein brauchbares Eiweißmaterial (Abderhalden und Rona, H. 46). Wenn Witte-Pepton als einziger organischer Nährstoff dem *Aspergillus* dargeboten wird, bildet der Pilz reichlich Ammoniumoxalat (Wehmer, Justs Jb. 1902, I). Eine Zufuhr von Zucker drängt die Ammoniakabspaltung erheblich zurück; wir wissen aber nicht, ob weniger Ammoniak durch Zerfall von Eiweißkomponenten gebildet wird, oder ob das Ammoniak in Gegenwart von Zucker zur vitalen Eiweißsynthese besser ausgenutzt wird. Wie zu erwarten, vermag derselbe Pilz auch die meisten einzelnen, im Eiweiß vorkommenden Aminosäuren zu desamidieren (Emmerling, Zbl. f. Bakt. 1903), jedoch nicht Leucin, Phenylalanin oder die Hexonbasen. Bemerkenswert ist, daß nur α-Aminosäuren angegriffen werden, ferner können die optischen Isomeren einer Aminosäure sehr verschiedenen Nährwert haben (E. Schulze u. a.; E. Fischer, Chem. Ber. 32).

Die Amino (NH_2-) gruppe vermögen Pilze nicht nur aus Aminosäuren, sondern auch aus Amiden und Aminen abzuspalten (vgl.

Lutz, Thèse, Paris 1898; Czapek, Hofm. Beitr. 1, 2, 3). Besonders scharf ist diese Fähigkeit bei dem Organismus der Harnstoffgärung, dem *Micrococcus ureae*, ausgeprägt, ferner bei *Bacillus mycoides*. Diese Formen spalten bis zu 46 Proz. des Amidostickstoffs im Harnstoff als freies Ammoniak ab; zweifelsohne zeichnen sie sich durch einen hohen Gehalt an desamidierenden Enzymen aus, da solche in anderen Pilzarten sichergestellt sind. Shibata konnte nämlich mit Dauerpräparaten von *Aspergillus niger* dieselbe Zerlegung von Harnstoff und von Alanin erzielen, wie mit dem lebenden Pilz (Hofm. Beitr. 5). Andere Amide, z. B. Acetamid, sind wie Harnstoff gute Nahrungsmittel für Pilze. Viel schlechter erwiesen sich die Nitrile (Czapek, Lutz), was für die Beurteilung der angeblichen Rolle dieser Stoffe bei der Nitratassimilation zu beachten ist (S. 134).

Die Leichtigkeit, womit Pilze im allgemeinen Desamidierungen durchführen können, und ihre Fähigkeit zur durchgreifenden Verarbeitung der stickstofffreien Aminosäurereste, machen also bei ihnen die Anteilnahme fertiger Kohlehydrate an der Eiweißsynthese oft entbehrlich, wenn auch die günstigen Wirkungen von Zuckerzugaben deutlich erkennbar sind (Czapek, l. c.). Nicht so bei den höheren Pflanzen, bei welchen der Chemismus der Lebenserscheinungen wie in vielen Fällen, so auch in diesem strenger festgesetzt ist als bei morphologisch einfacheren Formen; ohne Kohlehydrate scheint eine Regeneration von Eiweiß in grünen Gewächsen nicht einzutreten.

Wenn auch die Aminosäuren zur Eiweißbildung in höheren Pflanzen allein nicht ausreichen, kommt es jedoch auch hier zu einer Abspaltung von freiem Ammoniak in Keimlingen, wie z. B. aus Godlewskis tabellierten Versuchsergebnissen (Bull. Acad. Sc. Cracovie 1903) ersichtlich ist. Auch andere Umstände deuten mit voller Gewißheit auf eine zuweilen beträchtliche Desamidierung der Spaltprodukte von Eiweiß in keimenden Samen, vor allem die bekannte reichliche Anhäufung von Asparagin in Dunkelkulturen von Leguminosenkeimlingen und die ihr an absolutem Betrag zwar nachstehende, immerhin beachtenswerte Glutaminbildung in Keimpflanzen namentlich von *Cucurbita*, *Helianthus* und Cruciferen. Offenbar reicht die im Reserveeiweiß der Samen vorgebildete Asparaginsäure als Ausgangsmaterial für die Asparaginbildung bei weitem nicht aus (vgl. die Tabelle in Teil I, S. 187), da das Asparagin bis zu 29 Proz. des Trockengewichtes in Keimlingen ausmachen kann. Es müssen also andere Aminosäuren gleichfalls zur Asparaginsynthese (und wohl auch zur Glutaminsynthese) beitragen, und in Übereinstimmung hiermit fand E. Schulze, daß Leucin, Tyrosin, Arginin und andere Säuren tatsächlich in demselben Maße verschwinden, wie die Amidsynthese vorwärts schreitet, wenn die Eiweißbildung durch Lichtmangel gehemmt wird (vgl. unten). Die Bildungskurve des Asparagins geht auch der Kurve des Eiweißzerfalles parallel (Prianischnikow, Bot. Ber. 17). Eine biologische Stütze für die Umwandlung anderer Aminosäuren in Asparagin liefert die Lokalisation des genannten Amids zu

vorzugsweise Hypocotyl und Wurzelhals, während seine Menge in den Cotyledonen weit geringer ist. Elftägige, etiolierte Lupinenpflänzchen enthielten 31,8 Proz. Asparagin in der Keimachse, aber nur 7,6 Proz. in den Cotyledonen (SCHULZE, Landw. Jb. 1878). Dies zeigt ja, daß die Hauptmasse des Asparagins nicht unmittelbar durch Eiweißhydrolyse entsteht, sondern später in den auswachsenden Teilen synthetisiert wird.

In chemischer Hinsicht ist die besprochene Bildung von Asparagin aus anderen Aminosäuren in ihren Einzelheiten unbekannt. Wir müssen uns mit Vermutungen begnügen und können dann eine Oxydation von Leucin und vielleicht anderen einbasischen Aminosäuren zu Asparaginsäure als besonders wahrscheinlich bezeichnen, da sie der Bildung von Bernsteinsäure aus Fettsäuren entsprechen würde. Die Asparaginsäure dürfte dann amidiert werden:

$$\underset{\text{Leucin}}{\begin{matrix}CH_2.CH(CH_3)_2\\ \dot{C}H(NH_2)CO_2H\end{matrix}} \rightarrow \underset{\text{Asparaginsäure}}{\begin{matrix}CH_2.CO_2H\\ \dot{C}H(NH_2)CO_2H\end{matrix}} \rightarrow \underset{\text{Asparagin}}{\begin{matrix}CH_2.CO.NH_2\\ \dot{C}H(NH_2)CO_2H\end{matrix}}$$

In der letzten Stufe der Umwandlung muß nun der Eingriff von Ammoniak angenommen werden. In welchem Umfange eine Abspaltung von Aminogruppen bei normaler Eiweißregeneration am Lichte zustande kommt, ist dagegen fraglich. Die massenhafte Asparagin- (bzw. Glutamin-) bildung im Dunkeln ist nämlich gewissermaßen als ein den Wiederaufbau des Eiweißes vertretender Vorgang anzusehen. Können die Aminosäuren wegen äußerer Umstände (vgl. unten) nicht zu Eiweiß kondensiert werden, so werden sie in anderer Richtung verarbeitet und erleiden — müssen wir annehmen — einen partiellen, oxydativen Abbau, welcher in Gegenwart von Ammoniak vorzugsweise zu Asparagin führt. Da Kohlehydrate die Eiweißsynthese sehr fördern, wird es verständlich, daß SCHULZE eine um so reichlichere Asparaginbildung konstatieren konnte, je weniger stickstofffreies Baumaterial dem auswachsenden Pflänzchen zur Verfügung stand.

Ein Beispiel der bereits angeführten, stellvertretenden Rolle der Asparaginbildung kann man ferner in der von MIYACHI beobachteten Tatsache erblicken, daß absterbende Blätter von *Paeonia albiflora* merklich asparaginreicher waren als gesunde. Die Erscheinung steht mutmaßlich in Zusammenhang mit einer durch geschwächte Assimilation und dadurch bedingtem Zuckermangel gehemmten Eiweißbildung (Bull. Coll. Agr. Tokyo 2).

Asparagin und Glutamin werden unter günstigen Bedingungen wieder in den Eiweißstoffwechsel hineingezogen, ihre Verwertung zur Eiweißsynthese tritt jedoch erst in zweiter Linie ein, und der Schwund von Asparagin macht sich nicht immer deutlich geltend. Als Baustoff für Eiweiß scheint also das Asparagin den gewöhnlichen Aminosäuren etwas nachzustehen; es stellt kein direktes Zwischenprodukt der Proteïnsynthese dar, sondern eher eine Art von Reservestoff, und zwar speziell denjenigen, welcher zur Aufspeicherung von Ammoniak dient. Der

Eiweißgehalt von Cruciferenkeimlingen nimmt nach Hannig (Bot. Ztg. 62) nicht durch Salpeter- oder Asparaginkulturen zu, nur Albumosen (im Witte-Pepton) gaben ein positives Resultat.

Was das Schicksal der übrigen Proteïdbestandteile bei dem Eiweißumsatz betrifft, so ist es unzweifelhaft, daß die Nucleïnsäuren, obwohl gegen Hydrolyse sehr resistent, trotzdem, wenn auch zum geringen Teil, zerfallen und dabei die in wachsenden Organen nie ganz fehlenden Purinbasen — Xanthin, Hypoxanthin und Guanin — erzeugen.

Im Kap. VIII soll gezeigt werden, daß man die Alkaloide höchstwahrscheinlich als Eiweißderivate anzusehen hat; es sind Nebenprodukte, welche bei der Mobilisierung des Eiweißes auftreten. Es interessiert uns hier die Frage, ob die Alkaloide endgültig dem Stoffwechsel entzogen, oder ob sie ähnlich dem Asparagin wieder als Baustoffe verwertbar sind. Direkte Fütterungsversuche mit Alkaloiden hat Czapek angestellt; er fand, daß *Aspergillus* Chinin und Nicotinsäure zu resorbieren vermochte. Die meisten Alkaloide sind jedoch sogar für Pilze als Nährstoff unbrauchbar, und es ist kaum wahrscheinlich, daß sie sich an Eiweißsynthesen beteiligen, zumal ihr Stickstoff in der Regel sehr fest gebunden ist. Chemisch ist diese Frage jedoch noch ungenügend erforscht.

Aus der obigen Darstellung ist ersichtlich, daß wir die Aminosäuren, Peptide usw., welche bei der künstlichen Hydrolyse von Eiweiß auftreten, ebenfalls als natürliche Zwischenprodukte während der Neubildung bzw. Verwertung von Eiweiß innerhalb der Pflanze ansehen. Man ist zu diesem Schluß um so mehr berechtigt, als das natürliche Hydratationsgemisch — außer einigen sekundären Produkten, wie Asparagin und Glutamin — im großen Ganzen dieselben Verbindungen enthält, wie das künstlich dargestellte (der Grad der Spaltung wechselt allerdings beträchtlich). Sogar da, wo Eiweiß aufgebaut wird, z. B. in reifenden Samen, sind die meisten Aminosäurekomponenten wiedergefunden worden, und die Eiweißbildung geht Hand in Hand mit dem Verschwinden der Aminosäuren (E. Schulze, Emmerling). Die Aminosäuren werden dabei allem Anschein nach miteinander in spezifisch wechselnden Mengenverhältnissen verkettet; wahrscheinlich fügen sich auch Kohlehydratkomponenten dem polypeptidartig zusammengefügten Komplex an.

Eine andere, ziemlich eigenartige Auffassung verteidigt dagegen O. Loew (Bull. Coll. Agr. Tokyo 2 [1897]). Nach ihm käme dem Asparaginaldehyd eine Hauptrolle als Baustein des Eiweißes zu. Experimentelle Gründe für diese Hypothese sind nicht erbracht worden.

O. Loew hat auch die reduzierenden Eigenschaften des lebenden Eiweißes nachgewiesen. Während sich dieses wie ein Aldehyd verhält („aktives Eiweiß", „Protoproteïn"), geht die lebhafte Reaktionsfähigkeit mit dem Reduktionsvermögen beim Tode des Protoplasmas verloren. (Vgl. Loew und Bokorny, Chemische Ursachen des Lebens, München 1881, und Flora 95, Ergänz.-Bd. zu 1905; ferner O. Loew, Die chemische Energie der lebenden Zellen, 2. Aufl., Stuttgart 1906.)

Wir verlassen hiermit die Umwandlungen des Eiweißes und wenden uns der Frage nach dem ersten Ursprung der ins Eiweiß eingehenden Bausteine zu. Sehr wenig läßt sich zurzeit auf diesem Gebiete mit Gewißheit behaupten; wir beschränken uns also auf die Diskussion der chemisch möglichen Wege, auf welchen Aminosäuren und Purinbasen in der Pflanze entstanden sein können.

Schon S. 134 wurde erwähnt, daß freies Ammoniak den Stickstoff der Aminosäuren liefert, sei es, daß dieses Ammoniak durch Reduktion von Nitraten bzw. Nitriten, oder durch Zerfall von organischen Amino-, Amido- oder Nitrilkörpern hervorgegangen ist. Künstlich sind Aminosäuren aus Aldehyd- oder α-Ketonsäuren durch Einwirkung von Ammoniak gewonnen worden (Erlenmeyer jun. und Kunlin, Chem. Ber. 35). Vielleicht kann der Organismus auch Oxysäuren in Aminosäuren überführen, und möglicherweise lassen sich hierdurch die letzteren mit den Zuckerarten genetisch verknüpfen. Wahrscheinlicher ist jedoch ihr Aufbau nach der Streckerschen Reaktion (s. unten). Man kann mit Abderhalden (Lehrb. d. physiol. Chem., 2. Aufl., S. 412) an folgende Reihe von verwandten Stoffen erinnern:

$\overset{\displaystyle CHO}{\vert}$	$\overset{\displaystyle CH_3}{\vert}$	$\overset{\displaystyle CH_3}{\vert}$	$\overset{\displaystyle CH_2OH}{\vert}$	$\overset{\displaystyle CH_2SH}{\vert}$
$\overset{\displaystyle CH.OH}{\vert}$	$\overset{\displaystyle CH.OH}{\vert}$	$\overset{\displaystyle CH.NH_2}{\vert}$	$\overset{\displaystyle CH.NH_2}{\vert}$	$\overset{\displaystyle CH.NH_2}{\vert}$
$\underset{\displaystyle CH_2OH}{\vert}$	$\underset{\displaystyle CO_2H}{\vert}$	$\underset{\displaystyle CO_2H}{\vert}$	$\underset{\displaystyle CO_2H}{\vert}$	$\underset{\displaystyle CO_2H}{\vert}$
Glycerose	Milchsäure	Alanin	Serin	Cysteïn

Die in Pflanzen wie in Tieren auftretende Milchsäure nimmt eine interessante Zwischenstellung ein; ihre Bildung läßt sich auf zweierlei Art zwanglos erklären. Einerseits ist sie ein Produkt der Zymasespaltung von Zucker, andererseits muß eine Desamidierung von Alanin direkt Milchsäure entstehen lassen; dasselbe gilt auch für Serin und Cysteïn, wenn nur diese gleichzeitig eine geringe Reduktion erfahren.

Ein direktes Zwischenglied zwischen Zucker und stickstoffhaltigen Eiweißkomponenten liegt allem Anschein nach im Glucosamin vor. In Stoffen von diesem chemischen Typus müssen wir wohl die wirklichen „primären Stickstoffassimilationsprodukte“ suchen. Als solche können auch die Aminosäuren selbst betrachtet werden, falls ihre Bildung nach Streckers Reaktion erfolgt, d. h. durch Zusammenwirkung von Ammoniak und Blausäure auf einen Aldehyd und darauffolgende Verseifung des Produktes:

$$CH_3.CHO + \begin{matrix} NH_3 \\ HCN \end{matrix} \longrightarrow CH_3.CH.NH_2.CN \longrightarrow CH_3.CH.NH_2.CO_2H.$$

Eine natürliche Aminosäuresynthese nach der Streckerschen Reaktion würde in befriedigendster Weise erklären, warum die in Pflanzen aufgefundenen Aminosäuren sämtlich α-Säuren sind.

Gewisse Eiweißkomponenten enthalten cyklische Kerne, welche sich aus Zucker ableiten lassen, so das Histidin, dessen Methylimidazolkern aus Traubenzucker und Ammoniak synthetisch dargestellt worden ist (Teil I, S. 46). Sehr wahrscheinlich beteiligt sich der Histidinkern an der Bildung der Purinkomponenten von Nucleïnen (vgl. Teil I, S. 170).

Auch ein genetischer Zusammenhang zwischen der Hexonbase Arginin und der Purinbase Guanin darf vorausgesetzt werden.

Abhängigkeit der Eiweißbildung von äußeren Faktoren. Die bekannte Schimpersche Hypothese, nach welcher die Pflanzen eine Reduktion von Nitraten und einen Aufbau von Eiweiß nur am Licht und mit Hilfe des Chlorophylls durchführen sollen, entspricht nicht länger allen Resultaten der experimentellen Forschung. Wichtige Versuchsergebnisse auf diesem Gebiete verdanken wir E. Godlewski, welcher bereits 1897 die Möglichkeit einer Nitratassimilation im Dunkeln nachwies, ferner W. Johannsen, Zaleski u. a. Auch Laurent und Marchal konnten den Übergang von Nitratstickstoff in organischen Aminostickstoff im Dunkeln bestätigen (Recherches sur la synthèse des substances albuminoides par les végétaux, Bruxelles 1903). Sie fanden, daß Senf- und Kressenpflänzchen im Dunkeln etwas Salpeterstickstoff in organisch gebundenen „Nichtproteïnstickstoff" umzuwandeln vermochten, und daß grüne *Lepidium*-Pflänzchen ihr Eiweiß in Dunkelkulturen auf 4proz. Rohrzuckerlösung etwas vermehrten. Zugleich konnten sie in Übereinstimmung mit Godlewskis Befunden zeigen, daß im Lichte unter sonst gleichen Verhältnissen eine dreimal größere Eiweißsteigerung erfolgte, und zwar infolge eines die Synthese direkt befördernden Einflusses der ultravioletten Strahlen. Die Lichtwirkung ist demnach nicht nur indirekter Art und eine Folge der zur Steigerung der Kohlehydratmengen beitragenden Kohlenstoffassimilation. Daß Nitrate auch ohne Licht in grünen Pflanzen reduziert werden können und ihr Stickstoff beim Eiweißaufbau Verwendung finden kann, geht ferner aus Versuchen von Zaleski (Bot. Zbl. 87), Suzuki (Bull. Coll. Agr. Tokyo 2, 3) und Iwanoff (Landw. Vers.-St. 55) entschieden hervor. Eine Verarbeitung von Amiden zu Eiweiß in dunkel gehaltenen, losgetrennten Getreideähren und in Erbsen beobachtete schon früher Johannsen (Plantefysiologi, Kjøbenhavn 1892, S. 344). Hansteen hatte sogar die Bedeutung des Lichtes unterschätzt, allerdings auf Grund von nur qualitativen Versuchen mikrochemischer Art (Jb. wiss. Bot. 33).

Die Beziehungen der Eiweißsynthese zum Lichte hat endlich Godlewski einer eingehenden Prüfung unterworfen (Bull. Acad. Sc. Cracovie 1903); auch bei Ausschluß der Kohlensäureassimilation durch völlig kohlensäurefreie Luft konstatierte er am Licht eine dreimal raschere Zunahme der Eiweißmenge grüner Blätter als im Dunkeln. Zusammenfassend bemerkt Godlewski, daß die Eiweißsynthese von Keimlingen bei Lichtzufuhr den Zerfall gewöhnlich sogar in kohlensäurefreier Atmosphäre überwiegt, während das Gegenteil im Dunkeln gilt, jedenfalls in viel höherem Grade als am Lichte. Schulze und Emmerling wollten dies einer verzögernden Wirkung des Lichtes auf den Eiweißzerfall zuschreiben, aber wohl mit Unrecht, da eine Hemmung am Licht nicht eintritt, wenn man die Synthese durch Kohlehydratmangel verhindert (Frau Balicka, l. c.).

Es bleibt dann nur übrig anzunehmen, daß, wie oben erwähnt, das ultraviolette Licht die Regeneration von Eiweiß, z. B. in Keimlingen, direkt photochemisch unterstützt (die Nitratreduktion wird nicht beeinflußt, s. S. 133). An sich ist es auch nicht befremdend, daß aufeinanderfolgende endotherme Kondensationen, wie sie bei der Eiweißbildung vorliegen, strahlende Energie ausnutzen können und dies in grünen Pflanzen auch im großen Umfange tun. Nur ist diese Energiequelle nicht, wie SCHIMPER glaubte, die einzig verwendbare; es kann auch chemische Energie aus Dissimilationsvorgängen im Organismus auf die Eiweißsynthese übertragen werden, und wenn auch höhere Pflanzen diesen Ausweg nur im geringeren Grade benutzen, so kommt er doch für andere Pflanzenabteilungen, wie die Pilze, so gut wie ausschließlich in Betracht. Um eine rasche Eiweißsynthese ausführen zu können, müssen also die Pilze energisch atmen.

Tatsächlich ist eine Parallelität zwischen gesteigerter Atmung und gesteigerter Eiweißbildung teils in Keimlingen, teils in verwundeten Zwiebeln von ZALESKI nachgewiesen worden (Bot. Ber. **19**). Welche kräftig fördernde Wirkung auf die Eiweißbildung eine äußere Schädigung herbeiführen kann, zeigte ZALESKI an unreifen Erbsensamen. Normal verminderten diese ihr Eiweiß; nach dem Zerschneiden in zwei Teile nahm das Eiweiß im Gegenteil zu (Bot. Ber. **23**). Bedingung dieser Zunahme ist indessen, ganz wie bei der Atmung, daß die Verwundung in sauerstoffhaltigem Medium stattfindet (Bot. Zbl. **87**); vgl. S. 170. Verhältnismäßig am stärksten vermehrt werden die Nucleoproteïde (KOVCHOFF, Bot. Ber. **21**). Gewiß wird die rasche, biologisch wichtige Neubildung von Baustoffen, in erster Linie von Eiweiß, an verwundeten Punkten des Pflanzenkörpers erst durch die zugleich gesteigerte Atmungsenergie ermöglicht, wenn wir auch noch nicht genügende Gründe haben, in der Parallelität eine Kausalität zu erblicken. Es scheint allerdings der Beachtung wert, daß aerobe (oxydative) Dissimilationen eine ähnliche wesentliche Bedeutung für das Eintreten von Eiweiß aufbauenden Kondensationen besitzen, wie für diejenigen Verkettungen zu Kohlehydraten, welche in Zusammenhang mit der Veratmung von Pflanzensäuren in unreifen Früchten und in Pilzen stattfinden (S. 183).

Noch einen Beleg für die engen Beziehungen zwischen Eiweißaufbau und Atmung gewährt der Befund ZALESKIS, daß der Eiweißgehalt eines Organes nach (schwacher) Einwirkung von Äther zunehmen kann (Bot. Ber. **18**; Bot. Zbl. **87**); wir wissen ja, daß die Atmung bei dieser Behandlung eine Steigerung erfährt (S. 169). Eine wirkliche Narkose sistiert dagegen alle vitalen Kondensationen, darunter auch die Eiweißsynthese, wie JOHANNSEN für die Einwirkung von Chloroform und ZALESKI für Kaffeïn festgestellt haben.

Im Einklang mit dem oben Gesagten fand PRIANISCHNIKOW, daß etiolierte Keimpflänzchen das Stadium der maximalen Atmung etwas später erreichen, als dasjenige des maximalen Eiweißzerfalls; die Re-

generation von Eiweiß wird mit anderen Worten lebhafter, wenn die Atmung einen höheren Betrag erreicht.

Die S. 203 erörterte Asparaginbildung ist direkt und indirekt eine Folge von Lichtmangel, direkt wegen Verzögerung der Eiweißkondensationen, indirekt weil im Dunkeln eine Neubildung der zur Unterhaltung der Eiweißsynthese nötigen Kohlehydrate ausbleibt.

Zweifelsohne führt der Einfluß des Lichtes auf die Bildungsgeschwindigkeit von Eiweiß eine von der Tagesperiode bestimmte Variation im Eiweißstoffwechsel herbei, wie U. Suzuki angenommen hat (Bull. Coll. Agr. Tokyo 3). In den Tagesstunden dürften in grünen Blättern die Kondensationen vorherrschen, während der Nacht dagegen die abbauenden Spaltungen. Dieser periodische Wechsel ist dem Stärkeumsatz an die Seite zu stellen; in beiden Fällen finden die organischen Spaltprodukte in der Nacht Gelegenheit, das Blatt zu verlassen und nach anderen Teilen der Pflanze transportiert zu werden. Die Einzelheiten der Eiweißtranslokation sind jedoch sehr mangelhaft bekannt.

Über den Eiweißumsatz in Blättern vor dem Laubfall läßt sich noch kaum ein sicheres Urteil fällen. Es ist bezweifelt worden, daß eine nennenswerte Ableitung des Eiweißstickstoffs aus absterbenden Blättern nach anderen Organen überhaupt stattfinde (vgl. Just, Bot. Jb. 1884); indessen wäre es sonderbar, wenn die Pflanze mit dem wertvollen Stickstoff so wenig haushälterisch umginge. In der Tat konnte Berthelot zeigen, daß tote Eichenblätter nur noch etwa die Hälfte des Stickstoffs enthalten, welcher in den lebenden Blättern vorhanden ist; im übrigen waren die organischen Bestandteile ziemlich unverändert (C. r. 142). Da nun vor dem Tode eine Vermehrung an kristallisierbaren Spaltprodukten von Eiweiß, wie Asparagin, eintritt (S. 204), werden wohl lösliche stickstoffhaltige Verbindungen dem Stamm zugeleitet, ehe sich das Blatt abtrennt.

Mit steigender Temperatur wächst der Eiweißzerfall stetig, indem die Spaltungsenzyme, ähnlich den Atmungsenzymen, eine relativ hohe Optimumtemperatur besitzen.

Literatur: Vgl. die Übersicht von E. Schulze in Landw. Jb. 35 und E. Godlewski, Bull. Acad. Sc. Cracovie 1903; in beiden weitere Literaturhinweise.

Kap. VII. Kohlehydrate und Fette; ihre Umwandlungen und gegenseitigen Beziehungen.

Schon bei der Besprechung der Kohlenstoffassimilation hatten wir Gelegenheit, auf die Frage nach dem Ursprung der Kohlehydrate einzugehen und namentlich die ersten Reaktionsstufen ihrer Synthese aus Kohlensäure und Wasser zu untersuchen. Wir fanden, daß die grünen

Pflanzen aus dem genannten anorganischen Material wahrscheinlich immer in erster Linie Kohlehydrate (unter Vermittelung von Aldehyden) aufbauen. Bei gewissen Algen — *Vaucheria* und den Diatomeen — scheint zwar Fett das primäre Produkt der Photosynthese zu sein; jedoch treten auch in derartigen Fällen mit ziemlicher Gewißheit niedrigere Kohlehydrate bzw. Aldehyde als Zwischenstufen auf, wie man in Analogie mit der Fettbildung in Samenpflanzen (s. unten) schließen darf.

Wir fanden ferner, daß es keine bestimmte Verbindung gibt, welche zurzeit als überall wiederkehrendes „erstes Assimilationsprodukt" bezeichnet werden kann. Möglicherweise spielt Formaldehyd diese Rolle; wir müssen dann aber hinzufügen, daß eine vollständige chemische Individualisierung des primären Reduktionsproduktes von Kohlensäure — sei es nun Formaldehyd oder irgend ein anderer Stoff — oder mit anderen Worten seine Trennung von den Plasmaproteïnen wohl erst eintreten dürfte, wenn schon Kohlenstoffverkettungen zu Zucker oder sogar weitgehende Anhydridbildungen zu höheren Kohlehydraten erfolgt sind. Eine wichtige Stütze für diese Annahme gewährt die optische Aktivität des natürlich synthetisierten Zuckers (vgl. E. Fischer, Faraday Lecture, Proc. chem. Soc. 1907). Es läßt sich denken, daß erst verschiedene Zuckerarten oder höhere Kondensationsprodukte von den lebenden Proteïnmolekülen abgetrennt werden und somit zwar nicht streng in chemischer Hinsicht die ersten, aber doch die ersten faßbaren Assimilationsprodukte sind.

Für das Bestehen von weitgehenden Assoziationen zwischen Protoplasmamolekülen und Kohlehydraten spricht ferner die Bildungsweise solcher hoch kondensierter Stoffe, wie Stärke, Cellulose usw., welche alle unmittelbar von der protoplasmatischen Bildungsstelle abgesondert werden und mit Hilfe anderer Agenzien noch nicht aufgebaut worden sind. Will man dennoch ihre Synthese auf Enzymwirkungen zurückführen, so ist prinzipiell nichts einzuwenden, da ja mehrere enzymatische künstliche Kondensationen bereits bekannt sind (Teil I, S. 51). Allein solange die Enzyme ihrem chemischen Bau nach fast durchweg unbekannt sind und keiner bestimmten Körperklasse angereiht werden können, lassen sie sich tatsächlich von den Proteïnen des Protoplasmas nicht scharf trennen; dann nämlich, wenn sie unlöslich sind. Ein Beispiel findet man in der hydrolytischen Fettspaltung durch Lipase (Teil I, S. 28), ein Enzym, welches Nicloux dem Protoplasma zuzählt, weil es sich von diesem durch Auspressen nicht trennen läßt. Die Atmungsenzyme in Weizenkeimen gehen nach Kovchoff nicht in den Preßsaft über (Palladin, Bot. Ber. 23).

Eine viel umstrittene Frage auf dem Gebiete der Tierphysiologie ist die, ob Kohlehydrate im Tierkörper aus Eiweißstoffen gebildet werden können. Sie ist bisher nur teilweise gelöst worden, indem man weiß, daß die Tiere Zucker nicht ausschließlich aus anderen Kohlehydraten bilden. Jedoch konnte bisher nicht festgestellt werden, ob der anderen Quellen entstammende Zucker auf Kosten von Fett, von Eiweiß

oder diesen beiden Körperklassen gebildet wird (vgl. Abderhalden, Lehrb., 2. Auflage, Berlin 1909).

Was die Pflanzen betrifft, so ist es um so mehr unwahrscheinlich, daß Kohlehydrate in den höchststehenden Formen aus Eiweiß hervorgehen, als wir gesehen haben (S. 203), daß diese Formen eine Regeneration von Eiweiß nicht ohne gleichzeitige Zufuhr von fertigen Kohlehydraten durchführen können. Bei ihnen ist im Gegenteil der Aufbau von Eiweiß aus Kohlehydraten und Nitrat ein vorherrschender Zug. Schimmelpilze und Bakterien können aber ihre Wandsubstanzen aus lauter eiweißartiger Nahrung bilden, wobei in erster Linie eine Desamidierung eintritt.

Daß Fett unter Umständen in Kohlehydrate umgewandelt wird, ist namentlich für keimende Samen festgestellt worden, und wir kommen auf den chemischen Verlauf dieses Vorganges unten zurück.

Endlich gibt es bestimmte Anhaltspunkte für die Annahme einer pflanzlichen Kohlehydratsynthese aus Pflanzensäuren, wie S. 183 und nochmals im Kap. X angedeutet wird.

Die Fettsynthese aus Kohlehydraten erschien lange in chemischer Hinsicht rätselhaft, da wir eine künstliche Kohlehydratbildung aus Fett nicht bewirken können und uns diesen Übergang überhaupt nicht als einen direkten vorstellen können. Die Tatsache, daß Pflanzen Fett aus Zucker herstellen, ist an reifenden Fettsamen schon durch die grundlegenden Untersuchungen von Pfeffer (Jb. wiss. Bot. 8) sichergestellt, und man weiß auch, daß eine Veresterung von Glycerin mit den Fettsäuren die Reihe der Einzelreaktionen dieses Vorganges abschließt. In frühen Stadien der Fettsynthese treten größere Mengen der freien Fettsäuren auf als nach deren Beendigung (v. Rechenberg, Chem. Ber. **14**; Leclerc du Sablon, C. r. **123**). Das Problem der Fettbildung zerfällt demnach in zwei besondere Fragen, einerseits hat man den Ursprung des Glycerins, andererseits den Aufbau der Fettsäuren zu ermitteln.

Die Glycerinbildung bietet verhältnismäß wenig Schwierigkeiten dar und steht zweifelsohne in Beziehung zur Zuckersynthese. E. Fischer betrachtet Glycerose als das erste Assimilationsprodukt (Chem. Ber. **23**, 2138), und jedenfalls dürften sich Glycerinaldehyd und Dioxyaceton in frühen Stadien der Zuckerkondensationen bilden. Beide geben durch direkte Reduktion Glycerin. Wenn fertiger Traubenzucker in Fett übergeht, ist Glycerose ebenfalls ein wahrscheinliches Zwischenprodukt, welches im Schema der Zymasespaltung einen Platz hat (S. 187).

Weniger durchsichtig ist die Umwandlung von Zucker in die natürlichen Fettsäuren. E. Fischer hat eine Kondensation zwischen zwei oder mehreren Zuckermolekülen und eine darauffolgende Reduktion des Produktes für möglich gehalten. Er hebt hervor, daß die Anzahl der Kohlenstaffatome in den gewöhnlichsten Säuren besonders gut der Annahme entspricht, daß diese Säuren durch Zuckerverkettungen

entstanden sind. So könnten die Stearinsäure und Ölsäure mit je 18 C-Atomen im Molekül aus 3 Mol. Traubenzucker zusammengefügt sein, während die Palmitinsäure mit 16 C-Atomen aus 2 Mol. einer Pentose und 1 Mol. einer Hexose hervorgehen könnte.

Zweifelhaft scheint uns indessen, ob die Verkettungen unmittelbar an unveränderten Hexosen und Pentosen erfolgen, denn es wäre dann recht schwierig, diese Bildungshypothese auf alle diejenigen Fettsäuren auszudehnen, welche eine andere Kohlenstoffanzahl aufweisen. Da andererseits die wichtige Aufklärung der Buttersäuregärung durch Buchner und Meisenheimer (S. 196) es äußerst wahrscheinlich gemacht hat, daß ein Zerfall der Kohlenstoffkette im Zuckermolekül der Synthese zu niedrigen Fettsäuren vorhergeht, hat man starke Gründe, ex analogia den Aufbau von höheren Fettsäuren als wiederholte Kondensationen zwischen Bruchstücken von Zuckermolekülen aufzufassen, wie es auch die genannten Verfasser angedeutet haben. Entwickeln wir diese Hypothese am Beispiel des Traubenzuckers, so sind folgende Zwischenstufen der Fettsäuresynthese zu unterscheiden: 1. Der Zucker erleidet eine Zymasespaltung zu Acetaldehyd, wahrscheinlich über Milchsäure (S. 187; vgl. auch Magnus-Levys Untersuchung der Fettbildung im Tierkörper, Arch. [Anat.] 1902). 2. Wiederholte Aldolkondensationen fügen eine geringere oder größere Anzahl von Aldehydmolekülen zu Oxyaldehyden vom Typus des Aldols zusammen. 3. Diese gehen unter Verlust von Wasser in ungesättigte Aldehyde über, wie Aldol selbst Crotonaldehyd gibt. 4. Durch schwache Oxydation dieser Aldehyde entstehen die entsprechenden ungesättigten Säuren, welche 5. unter Anlagerung von Wasserstoff in Fettsäuren übergehen.

Wir nehmen z. B. an, daß 2 Mol. Acetaldehyd über Aldol Crotonaldehyd geben, und lassen letztere Verbindung noch ein Aldehydmolekül binden. Durch Wasserabspaltung gelangen wir zum ungesättigten Aldehyd: $CH_3.CH:CH.CH:CH.CHO$; die entsprechende Säure ist Sorbinsäure und wurde tatsächlich im Pflanzenreich aufgefunden (Tl. I, S. 15). Durch Reduktion geht sie in Capronsäure über. Verketten sich wiederum drei Moleküle des Aldehyds der Sorbinsäure durch weitere Aldolkondensationen, ehe die letzte Aldehydgruppe zu Carboxyl oxydiert wird, so entsteht eine ungesättigte Säure, welche durch Wasserstoffaufnahme Stearinsäure geben muß, falls die Reduktion vollständig ist, während Ölsäure das Produkt einer unvollständigen Reduktion sein kann.

Ein Bildungsvorgang wie der eben geschilderte erklärt in ungezwungenster Weise zwei bekannte Tatsachen, einerseits die gerade Kohlenstoffanzahl aller genau bekannten natürlichen höheren Fettsäuren, andererseits ihre fast ausnahmslos normale Kohlenstoffkette.

Unser Schema der Fettbildung besitzt noch den Vorzug, sich leicht auf die pflanzliche Synthese von Wachsen und Fettalkoholen ver-

schiedener Art ausdehnen zu lassen. Schon aus dem Umstande, daß Alkohole und Säuren mit derselben Kohlenstoffkette in der Natur sehr oft einander begleiten, entweder im freien Zustande oder miteinander verestert, ist eine genetische Verknüpfung wahrscheinlich. Man kann erwarten, daß z. B. in Wachsen gleichzeitig auftretende Cerotinsäure und Cerylalkohol gleichen Ursprung haben. Ähnliche Beispiele liefern viele ätherische Öle, Milchsäfte u. a. Wiederum stoßen wir auf Analogien mit der Buttersäuregärung, welche n-Butylalkohol zugleich mit der Buttersäure liefert.

In allen diesen Fällen läßt sich die Alkoholbildung in der Weise glatt erklären, daß der ungesättigte Aldehyd im Punkt 3. des S. 212 gegebenen Bildungsschemas durch vollständige Sättigung mit Wasserstoff in einen Fettalkohol direkt übergeht. Dieser wird dann nur teilweise zur entsprechenden Fettsäure oxydiert. Vielleicht wird dieser Bildungsweg regelmäßig bei der Fettsynthese betreten. Nicht ausgeschlossen ist aber andererseits die Möglichkeit, daß mit den ungesättigten Säuren isomere Lactone die Reduktion zu Alkoholen vermitteln; vgl. Sorbinsäure und Parasorbinsäure, Teil I, S. 15.

Endlich eröffnet die hier vertretene Ansicht über Weg und Mechanismus des Fettaufbaues weite Ausblicke auf große, noch entferntere Gebiete der chemischen Pflanzentätigkeit. Vor allem werden wir später sehen, wie die hervorragende, sehr bemerkenswerte Fähigkeit großer Pflanzengruppen, sauerstoffarme bzw. sauerstofffreie Stoffe der Terpenklasse auszuscheiden, leicht auf einen im Prinzip ganz ähnlichen Verkettungsvorgang zurückgeführt werden könnte (Kap. VIII, S. 219).

Im ganzen genommen ist die Fettsynthese ein Reduktionsvorgang, und näher bestimmt besteht die Reduktion in einer Anlagerung von Wasserstoff an doppelt gebundene Kohlenstoffatome. Fettsynthesen sind demnach nur bei Sauerstoffmangel im umgebenden Medium möglich und werden durch Trockenheit begünstigt. Da umgekehrt eine reichliche Wasserzufuhr viel gelösten Sauerstoff mit sich bringt, so wird es verständlich, daß die Mobilisierung von Fett unter der Mitwirkung gesteigerter Wassermengen stets mit einer Oxydation, und zwar zu Kohlehydraten, verbunden ist.

Den Übergang von Fett zu Kohlehydraten beobachtet man namentlich in keimenden Fettsamen. Leclerc du Sablon fand, daß ruhende Samen von *Ricinus* nur 0,4 Proz. von reduzierenden Zuckerarten enthielten, die gekeimten Samen dagegen bis zu 20 Proz. Für eine detaillierte chemische Deutung der Fettumwandlung gibt es zurzeit nur wenige Anhaltspunkte, da sich schwierig annehmen läßt, daß die Fettsäuren die verschiedenen Stufen des wahrscheinlichsten Bildungsvorganges (s. oben) in der entgegengesetzten Richtung wieder durchlaufen. Sicher weiß man nur, daß die Anfangsstufe der Umwandlung eine hydrolytische Aufspaltung der Fettsäureester ist; die Menge der freien Säuren vermehrt sich bei der Keimung. Dann muß eine Oxydation der Fettsäuren bewirkt werden. Was über diesen Vorgang in

chemischer Hinsicht bekannt ist, wurde bereits in Teil I, S. 25 erwähnt. Die rein chemischen Erfahrungen haben eine stufenweise Abspaltung von CO_2, abwechselnd mit der immer wiederholten Oxydation des endständigen Kohlenstoffatoms im Fettsäurerest ergeben; aus ungesättigten Säuren entstehen zugleich Oxysäuren. Sehr wahrscheinlich hat dieses Spaltungsschema auch im Organismus seine Gültigkeit, und es dürften sich tatsächlich auch hier niedere Fettsäuren und Oxyfettsäuren bilden. Daß die Umsetzung aber damit nicht zu Ende ist, kann nicht verwundern; haben wir ja schon gesehen, daß die organischen Säuren im Pflanzenkörper als Atmungsmaterial einen weiteren Zerfall erleiden. Andererseits können wir einen vollständigen Verbrauch der Fettsäuren auf dem Wege der Atmung nicht erwarten. Schon bei der Besprechung der Verhältnisse in reifenden Früchten (S. 183) konnten wir auf einen partiellen Wiederaufbau des organischen Säurematerials zu Zucker schließen, und eine ganz entsprechende Vorstellung mag man sich von einer Zuckersynthese aus Spaltresten des oxydativen Fettsäureabbaues bilden, wenn sich auch die chemische Beschaffenheit dieser Spaltreste noch nicht genau angeben läßt.

Obwohl noch hypothetisch, ist das eben angeführte Umwandlungsschema zurzeit immerhin das wahrscheinlichste; zu seinen Gunsten spricht vor allem der Umstand, daß es sich zusammen mit anderen Säureumwandlungen in Pflanzen unter einem gemeinsamen sehr allgemeinen Dissimilationstypus unterbringen läßt.

Tatsächlich fungiert das Reservefett zugleich als Baustoff und als Energiequelle bei der Keimung (oder bei dem Austreiben von ruhenden Organen irgend welcher Art). Es stellt unzweifelhaft eine überaus ökonomische Form der Aufspeicherung von stickstofffreiem Pflanzenmaterial dar. Wahrscheinlich lassen sich die verhältnismäßig reichlichen Eiweißreserven in Fettsamen mit der energetischen und chemischen Kapazität des Fettes in Korrelation bringen; für die Regeneration einer bestimmten Eiweißmenge braucht nämlich die Pflanze mit Notwendigkeit erheblich mehr von einem Kohlehydrat als von einem Fette. Sollen nämlich diese beiden Hilfssubstanzen einen gleich großen Energiebetrag und gleichviel Baumaterial liefern, so müssen größere Quantitäten von ersteren zerfallen als von letzteren. Die Atomverhältnisse der gewöhnlichsten Zucker- und Fettmoleküle zeigen dies direkt, da ja der Sättigungsgrad gegenüber Sauerstoff den Wert des Brennmaterials direkt bestimmt.

Zu bemerken ist noch, daß die Fettmobilisierung im Endosperm oder in Cotyledonen nicht eintritt, wenn die Verbindung mit den wachsenden Teilen des Embryos abgebrochen wird; die hier stattfindenden Kondensationen bewirken also einen Verbrauch der Spaltprodukte, welcher durch einfache Diffusion nicht ersetzt werden kann (im Gegensatz zur Entleerung stärkehaltiger Speicherungsgewebe).

Außer in Samen finden gegenseitige Umwandlungen zwischen Zucker und Fett sowohl in anderen Speicherungsorganen, wie im Holz-

parenchym vieler Pflanzen statt, wenn auch dieser Stoffwechsel quantitativ hinter demjenigen in den Samen zurücksteht. Im Holzparenchym wird bald Stärke, bald Fett aufgespeichert, und A. Fischer wollte eine Zunahme des Fettes auf Kosten der Stärke in manchen Bäumen während des Winters beobachtet haben. Quantitative Nachprüfungen haben indes ergeben, daß die Fettmenge nicht wächst, trotzdem ein Teil der Stärke verschwindet (Vandevelde; Mach). Ohne Zweifel fällt dabei die Stärke nur einer gesteigerten Verzuckerung anheim, wie immer in tieferen Temperaturen. Nichtsdestoweniger bildet sich gewiß das Holzfett aus Zucker in derselben Weise wie dies in Samen geschieht.

Zum Schlusse bleiben die gegenseitigen Gleichgewichte zwischen verschiedenen Kohlehydraten zu erwähnen. Schon bei der Besprechung der Kohlensäureassimilation hatten wir Veranlassung, auf die Beziehungen zwischen Stärkebildung und Zuckerkonzentration einzugehen (S. 123). Der Mechanismus des Überganges Stärke $\rightleftarrows$ Zucker wird erst im Kap. IX näher erörtert, hier seien nur einige Experimentaluntersuchungen bezüglich der Verzuckerung von Stärke in der Kälte angeführt. Lidforss studierte dieses Phänomen an perennierenden Blättern (Bot. Zbl. 1896, Lunds Univ. Årsskrift 1907), und Czapek konnte bei Wintertemperatur eine Stärkebildung in Blättern nur dann erzielen, wenn sie auf mindestens 7 proz. Rohrzuckerlösung vegetierten, während bereits eine 1 proz. Lösung bei Sommerwärme zur Stärkebildung in denselben Blättern genügte (Bot. Ber. 19). Unterhalb der für jeden Temperaturgrad bestimmten Konzentrationsschwelle, welche eine Stärkekondensation ermöglicht, bleibt die Synthese nicht nur aus, sondern es wird auch schon fertige Stärke wieder aufgelöst, wie z. B. aus der bekanntlich wenige Grade über 0^0 eintretenden Verzuckerung von Kartoffeln hervorgeht.

Kap. VIII. Die Endprodukte des Stoffwechsels; ihr Ursprung und ihre Rolle.

Die Pflanzen erzeugen bekanntlich keine Exkrete im eigentlichsten Sinne, indem sie anatomisch nicht so organisiert sind, daß unnütze Bestandteile und Abfallstoffe sich aus dem Pflanzenkörper regelmäßig entfernen können. Hiermit ist jedoch keineswegs gesagt, daß der pflanzliche Stoffwechsel glatt zu ausschließlich brauchbarem Bau- und Atmungsmaterial führe, daß also physiologische Gegenstücke zu den tierischen Exkreten fehlen.

Ein bedeutender Teil der im Pflanzenreich vertretenen, im ersten Teil systematisch geordneten Körperklassen sind Reaktionsprodukte, welche nicht mehr in den Nahrungsumsatz der Mutterpflanzen hereingezogen werden. Diese Endprodukte des Stoffwechsels verhalten sich aber in funktioneller Hinsicht nicht alle gleich. Große und hervorragend

wichtige Gruppen derselben erfüllen bestimmte Aufgaben im Dienste des Pflanzenorganismus und sind oft in ihrer Weise ebenso notwendig wie die direkten Nahrungsstoffe.

Unter diesem Endprodukte ist in erster Linie die Cellulosegruppe zu erwähnen, welche das Gerüst der Pflanze aufbaut. Auf sie wollen wir aber hier nicht weiter eingehen, nur die sie im Pflanzenkörper begleitenden aromatischen Verbindungen werden unten hinsichtlich ihres chemischen Ursprungs noch erörtert.

In zahlreichen Fällen sind von botanischer Seite denjenigen Endprodukten, welche eine mechanische Rolle nicht spielen können, biologische Aufgaben überaus wechselnder Art zugeschrieben worden. Abgesehen davon, daß derartige biologische Anpassungen oft recht schwer exakt festzustellen sind, da sie der subjektiven Deutung einen großen Spielraum lassen, muß die pflanzenchemische Forschung das Problem der Stoffbildung überhaupt von einer anderen Seite angreifen. Auch in den gewiß nicht seltenen Fällen, wo ein Stoff der Pflanze einen bestimmten Nutzen leistet, kann uns die teleologische Anschauungsweise keinen Schritt vorwärts führen; wir bemerken dann nur, daß die Produktion dieses Stoffes durch die natürliche Zuchtwahl befördert werden muß. Die chemischen Ursachen der Bildung eines oder des anderen Stoffes, welchem man einen biologischen Zweck mit größerem oder geringerem Recht zuschreibt, haben mit dem genannten Zweck unseres Erachtens nichts zu tun, diese Ursachen sind vielmehr mit dem ganzen chemischen Geschehen im Organismus innig verflochten und stecken teils in der Art und Beschaffenheit des totalen chemischen Materials, teils in den darauf wirkenden äußeren Faktoren. Schließlich kann man die gerade herrschenden Verhältnisse im lebenden oder toten Medium, wo sich die chemischen Umsätze abspielen, wenn man so will, mitrechnen, insofern diese die primär gegebenen äußeren Verhältnisse — eine bestimmte Temperatur, einen gewissen Sauerstoffdruck, eine gegebene Lichtstärke usw. — sekundär modifizieren.

Durch Zusammenwirken dieser Ursachen geht die Bildung von Endprodukten mit derselben Notwendigkeit hervor, wie die Bildung von chemisch weiter anwendbaren Stoffen. Ist nun ein Endprodukt vermöge seiner physikalischen und chemischen Beschaffenheit geeignet, eine biologische Rolle zu spielen, so kann es sich dennoch einem anderen völlig bedeutungslosen Abfallstoff chemisch anreihen; wir müssen und können somit eine physiologische Klassifikation anstreben, welche weit umfassender und weniger willkürlich ist, also eine, welche nur auf biologischen Grundlagen fußt.

Unser Standpunkt mag an dem Beispiel der Wachsarten, Harze und Glucoside allgemein erläutert werden. Es ist nicht zweifelhaft, daß äußerst zahlreiche Wachs- und Harzüberzüge einen wirksamen Schutz gegen Nässe leisten, und daß giftige oder sonst unangenehm schmeckende Glucoside in vielen Fällen eine Schädigung durch Tiere verhindern. Diese angeblich biologischen Aufgaben lassen sich aber

auf andere chemisch analoge Harz- und Glucosidvorkommnisse nicht übertragen. Das Milchsaftsystem mit seinen reichlich emulgierten Harzstoffen stellt einen allzu großen Apparat dar, um für einen gelegentlich erwünschten Wundschutz eingerichtet zu sein; wohl hat man hier seine Zuflucht zu dem Tierschutz genommen (s. unten), aber betreffs der Farbstoffglucoside im Holz von *Haematoxylon*, in der Wurzelrinde von *Rubia tinctorum* usw. versagen derartige Auswege gänzlich. Biologische Zwecke irgend welcher Art lassen sich hier nicht auffinden, sondern jeder muß zugeben, daß man es mit reinen Abfallstoffen zu tun hat.

Ist dies aber der Fall, so muß es auch einmal gelingen, die Bildung sowohl der unter Umständen nützlichen, wie der, soweit wir sehen können, zwecklosen Endprodukte einer bestimmten Körperklasse auf wesentlich gleichartige, chemische Gründe zurückzuführen. Dieses Gebiet der chemischen Forschung ist noch fast vollständig eine terra incognita; höchstens hat man es versucht, Sekretbestandteile oder sonstige Endprodukte mehr oder weniger bekannter Konstitution aus anderen verwandten Stoffen herzuleiten. Wohl stellen die Mängel unserer Kenntnisse von dem Bau und den Reaktionen vieler Pflanzenstoffe einer bahnbrechenden Arbeit über die Bildungsgeschichte der Endprodukte noch große Hindernisse entgegen, es soll jedoch unten versucht werden, ihren Chemismus unter einige allgemeine Gesichtspunkte zu bringen.

Vom botanischen Standpunkt kann man mit Czapek (Biochem. II) die Endprodukte des pflanzlichen Stoffwechsels in zwei Gruppen einteilen, einerseits in omnicellulär verbreitete, ausgefällte oder im Zellsaft gelöste Stoffe, und andererseits in besonders lokalisierte, idioblastäre oder eigentliche Sekretprodukte.

Sehen wir von irreversibel ausgefällten Kohlehydraten der Membranen ab, so können wir die übrigen Stoffwechselendprodukte in folgender Weise chemisch gruppieren:

1. Terpene und damit verwandte, sauerstoffarme bzw. sauerstofffreie, öfters aliphatische und alicyklische, seltener aromatische Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren oder Phenole. Sie kommen als idioblastäre Sekretbestandteile in ätherischen Ölen, Harzen und Milchsäften vor.

2. Gerbstoffe und deren Oxydationsprodukte, sonstige aromatische Carbonsäuren, Alkohole, Aldehyde und die meisten Glucoside (Derivate von Oxyaldehyden, Oxysäuren, Ketonen, Chinonen, Flavonstoffen), ferner Flechtensäuren. Diese aromatischen Verbindungen sind alle verhältnismäßig sauerstoffreicher als die Stoffe der ersten Gruppe und sind im Zellsaft gelöst oder daraus in unlöslicher Form ausgeschieden; seltener sind sie Sekretbestandteile.

3. Die Alkaloide oder stickstoffhaltigen Abfallstoffe können den vorigen stickstofffreien Körpern als dritte Gruppe angereiht werden. Sie treten, an Pflanzensäuren zu löslichen Salzen gebunden, im Zellsaft oder Milchsaft gelöst auf.

Aliphatische Pflanzensäuren sind in diese Übersicht nicht aufgenommen, da sie typisch keine Endprodukte darstellen, sondern teils verbrannt, teils in den Nahrungskreislauf wieder hereingezogen werden (S. 183). Sie besitzen ja nicht wie die aromatischen Säuren einen widerstandsfähigen, ringförmigen Kern. Übrigens sind auch die letzteren nicht ausschließlich Endprodukte, sondern erleiden unter Umständen einen vollständigen oxydativen Zerfall, wie an Gerbstoffen der Früchte gezeigt worden ist (Kap. X). Überhaupt kann eine strenge Begrenzung der Endprodukte nicht erzielt werden, weil ein gegebener Stoff sehr wohl an einer Stelle nicht weiter verarbeitet wird, an einer anderen Stelle dagegen am Stoffwechsel teilnimmt. Sogar der Zucker tritt zuweilen als Endprodukt auf, z. B. in Nectarien.

Die Lokalisierung der Endprodukte hängt mit ihrer Löslichkeit in Wasser nahe zusammen, wie die obige Einteilung ersehen läßt. Diese letztere Eigenschaft ist nun, im großen gesehen, eine Funktion des Sauerstoffgehaltes und der chemischen Struktur; deshalb tritt ein deutlicher Parallelismus zwischen unserer chemischen Gruppierung und der biologischen Einteilung in diffus verbreitete Stoffe und in Sekretbestandteile hervor. Offenbar gehen die End- und Abfallstoffe des Pflanzenkörpers je nach dem Grade ihrer Löslichkeit verschiedenen Schicksalen entgegen. Die wasserlöslichen werden von dem Vakuolen- bzw. Zellsaft normaler Gewebezellen aufgenommen, die übrigen scheidet der Plasmakörper in der Regel als äußere Hülle (Membransubstanz) ab, falls sie fest sind. Sind sie dagegen flüssig, so dringen sie als extracelluläre Sekrete in Gängen usw. hervor (Gummi- und Harzflüsse. Endlich liefert der Milchsaft ein Beispiel von intracellulärer Sekretion von unlöslichen Stoffen, wie S. 229 ff. näher ausgeführt wird; auch hier handelt es sich indessen um Idioblasten.

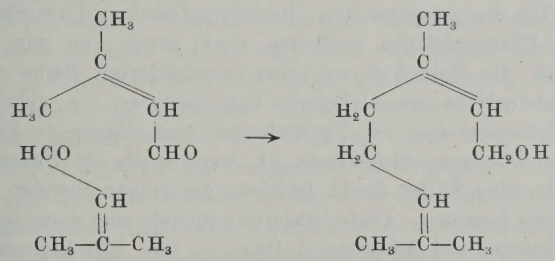
An den ätherischen Ölen tritt der Einfluß der Löslichkeit auf die räumliche Verteilung der Bestandteile klar hervor. Viele flüchtige Riechstoffe sind im Wasser nicht völlig unlöslich, wie unter anderen die Ester von Fettsäuren, deshalb findet man sie nicht auf idioblastäre Sekrete begrenzt. In sehr verdünnter Lösung treten sie vielmehr im ganzen Parenchym von Kronenblättern, Fruchtfleisch usw. verbreitet auf und können in der Weise ihren Geruch gerade am besten entfalten.

Andererseits bilden sich bisweilen Idioblasten aus, welche größere Mengen von löslichen Abfallstoffen beherbergen als die typischen Parenchymzellen. Diese Idioblasten können Gerbstoffe führen; ihrer höchsten und interessantesten Entwickelungsstufe begegnen wir aber in den Milchröhren, welche allerdings nicht nur lösliche Endprodukte enthalten (s. unten).

1. Die **Terpengruppe**, wie man die erste oben charakterisierte Gruppe kurz nennen kann, umfaßt in chemischer Hinsicht gut erforschte Stoffe, deren genetische Verknüpfung in bereits zahlreichen Fällen sichergestellt ist. Die überaus reichlich vertretenen cyklischen Terpen- und Campherarten lassen sich auf mehreren Wegen leicht aus ungesättigten

Terpenalkoholen und -Aldehyden darstellen (Teil I, S. 116), welche ebenfalls keine seltenen Pflanzenprodukte sind. Man hat demnach allen Grund, die natürliche Entstehung der alicyklischen Terpene auf Ringschlüsse an olefinischen Campherarten zurückzuführen. Letztere sind unzweifelhaft unter beiden Reihen die primär gebildeten: einerseits, weil Stoffe mit offener Kohlenstoffkette dem Urmaterial — den Kohlehydraten — näher stehen dürften, andererseits, weil eine Sprengung von Terpenringen ohne gleichzeitige Oxydation ungleich schwerer zu erzielen ist als ihre Bildung.

Die von Kohlehydraten, besonders Traubenzucker, zu olefinischen Campherarten führende Reaktionsserie ist noch gänzlich unbekannt. Wenn wir dennoch eine Hypothese über den Verlauf des genannten Überganges hier entwickeln, so geschieht dies, weil diese Hypothese bemerkenswerte Analogien mit dem wahrscheinlichsten Verlauf der Fettsynthese aus Zucker darbietet (S. 212). Wir nehmen an, daß auch hier ein teilweiser Abbau des Zuckermoleküls der eigentlichen Synthese vorhergeht, und zwar, daß sich Acetaldehyd und Dioxyaceton (vgl. S. 188) unter den Spaltprodukten finden. Letzteres wird eventuell erst nach erfolgter Verkettung zu Aceton reduziert. Der Aldehyd und das Aceton treten zu β-Methylcrotonaldehyd zusammen, wovon 2 Mol. eine Aldolkondensation erfahren. Das Produkt geht durch gelinde Reduktion direkt in Geraniol über, welches nebst seinem Oxydationsprodukt Citral zu den gewöhnlichsten aliphatischen Campherarten gehört:



2 Mol. β-Methylcrotonaldehyd — Geraniol

Während bei der Fettsynthese normale Kohlenstoffketten aus reinen Aldehydkondensationen hervorgehen, kann also unserer Ansicht nach die doppelte Verzweigung der Terpenkette durch eine Beteiligung von Aceton an den Kondensationen verursacht sein. Tatsächlich bilden sich in einigen Fällen derartige Isoverbindungen mit verzweigter Kette, z. B. Saccharin, durch Umlagerung von Zucker unter dem Einfluß von Basen, und man darf vielleicht auch hier Aceton als Zwischenprodukt annehmen. Eine andere im Pflanzenkörper ursprünglich aus Zucker gebildete Isoverbindung ist Leucin, welches durch Desamidierung und Kohlensäureabspaltung (S. 186) Isoamylalkohol gibt; dieser Stoff ist andererseits ein Reduktionsprodukt von β-Methylcrotonaldehyd.

Wenn obige Hypothese zutrifft, so stammen die bei Terpenen so häufigen Methyl- und Isopropylseitenketten in letzter Linie aus Aceton,

und zwar gelangen sie beim Ringschluß der Kohlenstoffkette des Geraniols in die Parastellung (1 : 4). Unterliegt β-Methylcrotonaldehyd einer oder mehreren Aldolkondensationen, so müssen offenbar Stoffe hervorgehen, deren Kohlenstoffatome Multiple von 5 sind (Isopren, welches keine Isopropylgruppe enthält, ist ein künstliches Abbauprodukt und hat mit der Terpensynthese nichts zu tun).

Derselbe hydrierte, mit einer Methylgruppe und Isopropylgruppe in der Parastellung substituierte Benzolkern, wie in den meisten Terpenen, kehrt in noch komplizierteren, natürlichen Verkettungsprodukten wieder, besonders im Reten, wovon Derivate in vielen Harzen angetroffen sind (Abietinsäure, Fichtelit). Es kann nicht bezweifelt werden, daß diese Retenabkömmlinge durch wiederholte Kondensationen und Ringschlüsse aus den sie begleitenden Terpenen hervorgehen. Zwar ist es, wie Tschirch (Die Harze und Harzbehälter, 2. Aufl., 1906) bemerkt, noch nicht gelungen, Abietinsäure durch direkte Oxydation von Terpentinöl darzustellen, aber zweifelsohne haben wir das Recht zu schließen, daß die lebende Zelle auch über die hierfür nötigen Kondensationsmittel verfügt.

Durch einen weiteren Ausbau des Retenkernes dürften die Pflanzen ihre Phytosterinsynthesen bewerkstelligen. Das Cholesterin hat sich als ein Retenderivat erwiesen und enthält eine für die angegebene Herkunft charakteristische Isopropylengruppe. Mehrere auffallende Farbenreaktionen sind für Terpene, Abietinsäure und Phytosterine gemeinsam. Da die interessanten, hochkomplizierten Phytosterine fast überall im Pflanzenkörper vertreten sind, wird man zur Annahme geführt, daß die Fähigkeit zur eben geschilderten Reihe von Synthesen: Kohlehydrate → olefinische Campherarten → cyklische Terpene → Retenderivate → Phytosterine, eine allgemeine Eigenschaft des lebenden Pflanzenprotoplasmas ist, wenn auch die Zwischenstufen nur in bestimmten Fällen durch Isolieren der entsprechenden Produkte zum Vorschein kommen. Diese letzteren sammeln sich dann in Sekreten — wie Balsamen und ätherischen Ölen — und können dabei wohl biologischen Zwecken dienen, müssen es aber keineswegs. Die eigentlichen Phytosterine sind ihren physikalischen Eigenschaften zufolge zweifelsohne wichtige Zellenbestandteile, da sie den Zelllipoiden angehören (Teil II, S. 11). Aber nicht alle sogenannten Phytosterine dürften ähnlich gebaut sein; vielleicht gehören sie ziemlich verschiedenartigen Typen an. Einige dieser Körper, z. B. die Phytosterine des Milchsaftes, gleichen mehr den einfacheren Harzbestandteilen, z. B. der Retengruppe.

Von einem weiteren Eintreten der Phytosterine in den Stoffwechsel ist nichts bekannt.

Wir haben es oben gänzlich vermieden, die Phytosterinsynthese in irgend einen Zusammenhang mit Caroten zu bringen. In der Tat haben neuere chemische Untersuchungen des Carotens keine Stütze beibringen können für die recht gewöhnliche Vorstellung, daß dieser

Kohlenwasserstoff durch Oxydation in Phytosterine übergehe; eine Vorstellung, welche aus der Schwierigkeit, das Caroten von Phytosterinen vollständig zu trennen, hervorgegangen sein dürfte. Die Frage, ob Caroten mit den Phytosterinen genetisch verknüpft ist, kann zurzeit nicht beantwortet werden. Andererseits ist es eine Aufgabe der künftigen Forschung zu prüfen, ob nicht Caroten zum Chlorophyll Beziehungen aufweist, was nicht unwahrscheinlich ist in Anbetracht des gemeinsamen Vorkommens in den Chloroplasten. Cyklische Kerne finden sich in diesen beiden Arten von gefärbten Plastidbestandteilen. Im Chlorophyll ist außerdem die Gegenwart von langen offenen Ketten bewiesen, indem der aliphatische, ungesättigte Alkohol Phytol daraus isoliert werden konnte (Teil I, S. 195). Möglicherweise enthält das große Carotenmolekül ähnliche Ketten von bedeutender Länge. Die Bildungsweise der Phytolkette wird man sich analog dem Mechanismus der Fettsynthese denken.

Mit dem Chlorophyll haben wir Endprodukte des Stoffwechsels von eminenter Bedeutung erreicht. Zwar wird dieser Farbstoff oft wieder zerstört, und wir kennen seine Zersetzungsprodukte nicht; für den weiteren Stoffwechsel dürften sie aber kaum eine Rolle spielen. Caroten erleidet wohl zuletzt Oxydationen, welche jedoch schon bei dem wohl zunächst entstehenden Xanthophyll in absterbenden Organen, wie Blättern, stehen bleiben.

Von der Stellung des Anthocyans im Stoffwechsel läßt sich so gut wie nichts sagen. Erstens weiß man nichts über die Zusammensetzung seines farbigen Kernes und kann also dessen Herkunft nicht diskutieren, andererseits steht die endgültige Bestätigung der Glucosidnatur des Anthocyans noch aus. Ist nun Anthocyan ein Glucosid, so wird es verständlich, warum seine Bildung durch tiefe Temperaturen befördert wird. Je tiefer die Temperatur, desto größere Zuckerkonzentrationen enthalten die lebenden Zellen einer Pflanzenart, ohne Stärke daraus aufzubauen (Lidforss; Reinhard und Suschoff, Beih. Bot. Zbl. 18). Nach dem Massenwirkungsgesetz sind die Glucosidkonzentrationen den Zuckerkonzentrationen proportional.

Schließlich kommen wir auf die ölartigen Sekretbestandteile kurz zurück, um einige Worte über solche aromatische Stoffe zu sagen, welche auch biologisch enge Beziehungen zu den Terpenen aufweisen. Ein Teil der Benzolabkömmlinge in ätherischen Ölen, wie Cymol und Thymol, sind Isopropylverbindungen, welche nicht nur ihrem Vorkommen nach, sondern auch genetisch mit den Terpenen verknüpft sind. Ungezwungen läßt sich die Bildung von aromatischen Verbindungen des genannten Typus durch die Annahme von Oxydationen bzw. Wasserabspaltungen an den entsprechenden alicyklischen Naturprodukten erklären. Bei mehreren Labiaten können Thymol und Carvacrol die Stelle der in dieser Familie sonst vorherrschenden Terpene bzw. Hydroterpene und Campherarten vertreten. Cymol bildet sich in verschiedenen Weisen direkt aus Terpenen oder Campherarten (Teil I, S. 116) und geht seiner-

seits durch einen Oxydationsvorgang, welcher, nebenbei bemerkt, zu einer technischen Methode ausgebildet worden ist, in Cumminaldehyd über.

Andere aromatische Sekretstoffe schließen sich in chemischer Hinsicht der nächsten Gruppe an und werden unten besprochen. Zur Erhaltung der Atmung dienen die terpenartigen Stoffe wohl höchstens in ganz untergeordnetem Grade. Auf die Rechnung der Atmung schreiben indessen Charabot und Laloue (Bull. Soc. chim. 1907) das Schwinden von Citral im Fruchtöl von *Verbena triphylla* während der Reife.

2. **Gerbstoffe und Glucoside** können in eine natürliche Gruppe von meist löslichen Stoffen zusammengefaßt werden. Bei den ersteren bedingen am cyklischen Kern befestigte Carboxyl- und Hydroxylgruppen die Wasserlöslichkeit, bei den letzteren außerdem noch eine Ätherbildung mit Zucker. Nicht nur in bezug auf ihre Wasserlöslichkeit und die dadurch geregelte Lokalisation unterscheiden sich die hierher gehörigen aromatischen Stoffe von aromatischen Sekretbestandteilen der vorigen Gruppe; vor allem hat man, wie unten gezeigt werden soll, bestimmte Gründe anzunehmen, daß der Ursprung ein recht verschiedener ist.

Manches spricht dafür, daß Gerbstoffe auf einem anderen, und zwar direkterem Wege aus Zucker hervorgehen, als die Terpene. Daß Zucker in der Tat das Material zur Synthese liefert, geht bereits aus einigen biologischen Beobachtungen hervor. Die Produktion von Gerbstoffen ist sehr abhängig von der am Bildungsort herrschenden Zuckerkonzentration; aus diesem Grunde steigert sich der Gerbstoffgehalt in demselben Maße, in welchem die Intensität der Kohlensäureassimilation zunimmt. Büsgen hat gezeigt, daß die Menge der Gerbstoffe in abgeschnittenen Blättern wächst, wenn dieselben im Dunkeln auf Zuckerlösungen kultiviert werden (Beobacht. über das Verhalten des Gerbstoffs, Jena 1889).

Nun ist keinesfalls die Möglichkeit ausgeschlossen, daß die Bildung der Gerbsäuren über Inosit bzw. Quercit oder über Chinasäure geht. Die genannten alicyklischen Pflanzenprodukte stehen den Hexosen sehr nahe, und die Chinasäure, welche 7 Kohlenstoffatome enthält, könnte ohne sehr tiefgreifende Veränderungen aus einem mit Cyanwasserstoff verstärkten Traubenzuckermolekül hervorgehen. Aus Chinasäure bildet sich wahrscheinlich durch Wasserverlust und Oxydation Gallussäure, nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Chinasäure}}{(OH)_4C_6H_7.CO_2H} + 2\,O = \underset{\text{Gallussäure}}{(OH)_3C_6H_2.CO_2H} + 3\,H_2O$$

Man kennt noch einen anderen Fall von natürlicher Oxydation der Chinasäure zu Benzolderivaten; bei den Ericaceen geht nämlich die genannte Säure in Hydrochinon über:

$$\underset{\text{Chinasäure}}{C_7H_{12}O_6} + O = \underset{\text{Hydrochinon}}{C_6H_6O_2} + 3\,H_2O + CO_2$$

Man trifft ferner Chinasäure zusammen mit Gerbstoffen, z. B. in den Chinarinden. Indessen ist die Oxydation, welche die Chinasäure

nach unserer Annahme in Gallussäure oder allgemein in Gerbstoffe überführt, nur eine sehr unvollständige, da die Gerbstoffe dem Luftsauerstoff gegenüber noch Reduktionsmittel sind; es ist dies eine Folge des geringen Sauerstoffdruckes innerhalb der lebenden Zellen. Wenn gerbstoffhaltige Gewebe später absterben und der Saft eintrocknet, unterliegen demgemäß die gelösten Gerbstoffe weiteren Oxydationen und Kondensationen und gehen in dunkel gefärbte, unlösliche, wahrscheinlich kompliziert gebaute sogenannte Phlobaphene über. Diese Stoffe zeigen eine so auffallende Ähnlichkeit mit vielen Humusstoffen, daß man kaum umhin kann, eine chemische Verwandtschaft zwischen ihnen vorauszusetzen. Es spricht auch nichts gegen die Möglichkeit, daß Humusstoffe Anhydride von hochmolekularen, cyklischen Polyoxysäuren sind; beim Schmelzen mit Kali, zuweilen schon in wässerigen Lösungen, geben sie, wie viele Gerbstoffe und Phlobaphene, Protocatechusäure. Sollten sich die angenommenen chemischen Beziehungen zwischen Phlobaphenen und Humusstoffen bestätigen, so bietet ein Vergleich zwischen den zu diesen Stoffen führenden Bildungswegen innerhalb und außerhalb des Organismus viel Interessantes. Bei der künstlichen Kondensation wird Zucker durch Säuren oder Alkalien anscheinend direkt, unter partieller Oxydation, in Huminsubstanzen übergeführt; wird dagegen die Synthese im lebenden, sauerstoffarmen Medium der Pflanze vermittelt, so lassen sich Zwischenprodukte, wie die Gerbstoffe und Chinasäure, fassen, weil sie im Gleichgewicht mit dem Sauerstoffdruck der Zelle stehen. In der Luft geht dagegen die Oxydation weiter bis zu Phlobaphenen, deren Sättigungsgrad etwa dem der Humusstoffe entspricht.

Eine chemische Verfolgung der im Kork stattfindenden Verarbeitung von Gerbstoffen verspricht interessante Resultate. Junge Korkzellen enthalten gelöste Gerbstoffe, welche später verschwinden, und zwar, wie man wohl annehmen darf, im Zusammenhang mit der Ausbildung von wasserdichten Membransubstanzen im fertigen Kork. Ein Teil dieser Substanzen erinnert an die Phellemsäuren, welche Drabble und Nierenstein durch Kondensation von Gerbstoffen mit Formaldehyd erhielten (Chem. Zbl. 1907). Die näheren Beziehungen derartiger Gerbstoffabkömmlinge zum resistenten Cutin bleiben indessen noch zu ermitteln.

Im Holzstoff kommt ferner eine aromatische Komponente vom Protocatechutypus (S. 224) vor (P. Klason, Ark. f. Kemi 1908; vgl. S. 225), und es ist nicht unwahrscheinlich, daß wir auch in diesem ein Gerbstoffderivat vor uns haben, wenn auch der Nachweis noch aussteht. Überhaupt verdient es eingehend geprüft zu werden, ob nicht Gerbstoffe normal zum Aufbau der Kork- und Holzsubstanzen beitragen, und zwar möchte man dabei in erster Linie an eine Ätherbildung mit Cellulose denken, wonach im Holzstoff ein Gegenstück zu den Gerbstoffglucosiden vorliegt, welche ja Zuckeräther von Gerbstoffen sind. Strenggenommen wären Gerbstoffe dann nicht selbst Endprodukte, sondern Komponenten

in Endprodukten. Indessen muß auch die Möglichkeit einer Verbindung mit Membrankohlehydraten, schon ehe die fertigen Gerbsäuren vorliegen, berücksichtigt werden; die Gerbstoffe würden dann den Charakter von Nebenprodukten haben, welche z. B. bei der Ligninsynthese aus Cellulose und etwa Chinasäure auftreten.

Endlich sei noch an das schon erwähnte Ergebnis Gerbers erinnert, daß gerbstoffreiche Früchte, wie *Diospyros kaki*, während der Reife ihre Gerbstoffe vollständig verbrennen. Einen klaren Überblick über die mannigfachen Verwendungen der Gerbstoffe im pflanzlichen Haushalte können erst weitere experimental-chemische Untersuchungen liefern; nur so viel kann sicher behauptet werden, daß diese Stoffe in den Nahrungskreislauf der Pflanze nicht weiter eingezogen werden.

Viele Gerbstoffe sind zugleich Glucoside. Andere zu dieser letzteren Körperklasse gehörenden Verbindungen enthalten öfter eine aromatische Komponente — ein Phenol oder Anisol, einen Phenolalkohol, Phenolaldehyd, eine Phenolsäure oder das Lacton einer Phenolsäure — welche nicht selten mehr oder weniger direkte Beziehungen zu den Gerbstoffen darbieten. Besonders bemerkenswert ist, daß eine Menge mit Zucker verätherte oder frei auftretender Pflanzenstoffe dem Protocatechutypus angehören, d. h. ihr Benzolkern trägt eine Seitenkette und zwei Hydroxylgruppen in der Stellung 1 : 3 : 4. Unter ihnen seien erwähnt: Eugenol, Safrol, Cubebin, Coniferylalkohol, Syringenin, Vanillin, Piperonal, Protocatechusäure, Veratrumsäure, Piperinsäure, Kaffeesäure, Ferulasäure, Hesperitinsäure. Andere noch sauerstoffreichere Stoffe sind Oxyderivate der vorigen, so z. B. Asaron, Apiol, Myristicin, Daphnetin, Äsculetin; noch andere gehen aus Stoffen der Protocatechugruppe durch Abspaltung des einen Hydroxyls hervor, so die p-Oxyverbindungen Anethol, Chavicol, p-Oxybenzaldehyd, Anisaldehyd, Catalpasäure, oder endlich dadurch, daß die Seitenkette abgetrennt wird: Brenzcatechin, Veratrol.

Die Protocatechusäure selbst entsteht nun einerseits durch künstliche Spaltung von Humus- und Gerbstoffen in der Kalischmelze, andererseits bei der biologischen Zersetzung von Chinasäure durch Spaltpilze (Emmerling). Außerdem findet sie sich im Pflanzenreich vorgebildet (Teil I, S. 94). In diesen Tatsachen dürfen wir wohl eine wichtige Stütze für unsere Behauptung erblicken, daß die Gerbstoffe und die zahlreichen aromatischen Pflanzenbestandteile, welche auf den Protocatechutypus zurückgeführt werden können, sowohl unter sich verwandt, wie auch andererseits mit der Chinasäure genetisch verknüpft sind, wenn es auch bekanntlich nur in selteneren Fällen zu einer Isolierung der Chinasäure selbst kommt. Dagegen fehlt jede Anknüpfung an die Terpensynthese, und in gutem Einklang damit steht, daß die für Terpene und deren Abkömmlinge so charakteristische Isopropylgruppe in Gerbstoffen und Glucosiden nicht vorkommt.

Phloroglucin stammt vielleicht aus Inosit und wäre dann hinsichtlich seiner Bildungsweise den Protocatechustoffen an die Seite zu

stellen. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich die hypothetische Bildungsformel:

$$\underset{\text{Inosit}}{C_6H_6(OH)_6} = \underset{\text{Phloroglucin}}{C_6H_3(OH)_3} + 3\,H_2O$$

Derivate dieser Verbindung finden sich in den sogenannten Farnsäuren.

Eine große Gruppe der aromatischen Pflanzenstoffe vom Protocatechutypus enthält eine ungesättigte normale Seitenkette von drei Kohlenstoffatomen. Als Vertreter dieser Stoffe kann der Zimtaldehyd, $C_6H_5CH{=}CH.CHO$, gewählt werden, eine Verbindung, deren natürliche Synthese zweifelsohne nach der Perkinschen Reaktion (Teil I, S. 90), also durch Aldolkondensation zwischen Benzaldehyd und Acetaldehyd erfolgt. Aus Vanillin, einer „Protocatechuverbindung" (s. oben), entsteht wohl in entsprechender Weise Coniferylaldehyd und durch nachfolgende Reduktion Coniferylalkohol. Im natürlichen Glucosid Coniferin ist indessen die ungesättigte Seitenkette des Coniferylalkohols nach P. Klason (Ark. f. Kemi 1908) in den Glycidrest $CH_2.CH{-}CH_2$ (O) umgelagert, und dasselbe Radikal kommt in der verwandten aromatischen Komponente eines überaus wichtigen Pflanzenproduktes, des Lignins, vor.

Von Zimtaldehyd lassen sich ferner einerseits Zimtalkohol, andererseits Zimtsäure herleiten, und letztere geht durch Verlust an Kohlensäure in Styrol über. Durch Wasserabspaltung entstehen vermutlich aus dem Zimtalkohol oder aus seinen Oxyderivaten die verbreiteten Allylverbindungen (Eugenol, Chavicol, Safrol, Apiol), welche dann durch Isomerisation Propenylverbindungen wie Anethol und Asaron liefern können.

Sehr zahlreiche andere Pflanzenprodukte sind ebenfalls Benzolderivate, weichen aber von den bereits besprochenen durch ihre in bezug auf die Seitenkette ortho-gestellte Hydroxylgruppe ab. Entweder können sie aus Inosit bzw. Quercit oder Chinasäure von Anfang an auf einem anderen Wege als über Protocatechusäure entstanden sein, indem andere Hydroxylgruppen als bei der Bildung dieser Säure abgespalten werden; oder auch hat man ihre Bildung auf eine Umlagerung derjenigen Paraderivate zurückzuführen, mit welchen sie im Gleichgewicht stehen. Vielleicht gibt p-Oxybenzaldehyd in dieser Weise Salicylaldehyd, welcher seinerseits durch Perkins Reaktion o-Oxyzimtaldehyd geben könnte. Über letzteren gelangt man leicht zu o-Oxyzimtsäure und Cumarin. Es läßt sich denken, daß die zahlreichen Oxycumarine in analoger Weise aus Polyoxybenzaldehyden hervorgehen.

Es liegt ferner recht nahe, eine natürliche Bildung von Anthrachinonabkömmlingen und Xanthonverbindungen durch Kondensationen zwischen zwei Molekülen von Benzolderivaten anzunehmen, nach Art der im Teil I, S. 85 und 102 gegebenen Beispiele. In den Alizaringlucosiden finden wir sogar den Protocatechutypus wieder. Schwieriger scheint es, die Flavonderivate auf andere aromatische Pflanzenstoffe

zurückzuführen. Zwar könnte man an die Cumarine denken, ein Übergang von ihnen in Flavonkörper ist jedoch nicht realisiert.

Streng genommen dürfen nicht die Glucoside selber, nur deren aromatische Komponenten als Endprodukte betrachtet werden, denn die Glucosidbildung ist zweifelsohne in dem Sinne reversibel, daß sich diese Verbindungen je nach den Umständen bilden oder spalten, wenn auch vielleicht nicht unter dem Einfluß eines und desselben katalysierenden Enzymes (vgl. Teil II, S. 84). Entscheidend für die Richtung des Vorganges sind wie immer die Konzentrationen der beteiligten Stoffe, einerseits der Glucoside und deren Komponenten, andererseits der Enzyme und endlich der Zwischenprodukte, welche durch Verbindungen zwischen beiden Körperkategorien hervorgehen. Allgemein können wir sagen, daß Glucoside entstehen müssen, wenn Phenole und andere meistens damit verwandte Nebenprodukte des Stoffwechsels in Gegenwart eines Katalysators mit im Pflanzensaft gelöstem Zucker zusammentreffen. Wird nun der Saft verdünnt, oder die Konzentration des Zuckers bzw. der anderen Glucosidkomponente in anderer Weise herabgesetzt, so muß auch ein Teil des fertigen Glucosides zerfallen, und der darin enthaltene Zucker wird als Nährstoff wieder zugänglich. Eine Proportionalität zwischen Glucosid- und Zuckerkonzentration tritt vielleicht beim Anthocyan zu Tage, wie bereits S. 221 erwähnt wurde.

3. **Ursprung der Alkaloide.** Durch die Arbeiten von A. Pictet ist das Problem der Entstehung der Alkaloide wesentlich gefördert worden. Dieser Forscher ist von der Annahme ausgegangen (Arch. sc. phys. nat. 1905), daß Alkaloide von komplizierten, stickstoffhaltigen Pflanzenstoffen, wie Eiweißkörpern und möglicherweise Chlorophyll, abstammen, und daß ihre Bildung über folgende Stadien geht: 1. Die genannten Stickstoffverbindungen — Eiweiß bzw. Chlorophyll — zerfallen, wobei einfache stickstoffhaltige Kerne als besonders widerstandsfähig zurückbleiben. Derartige Kerne sind in den heterocyklischen Eiweißkomponenten: Prolin, Tryptophan, Histidin enthalten. 2. Diese basischen Reste werden aufs neue miteinander oder mit fremden Verbindungen kombiniert. Zuweilen treten sie mit Säureradikalen zusammen, wie in den *Aconitum*-Basen und den Kokaalkaloiden, in erster Linie sollen sie aber mit Formaldehyd Kondensationen erleiden, welche zu den unter Alkaloiden so häufig begegneten methylierten Verbindungen führen und unter Umständen eine Erweiterung des ringförmigen Kernes selbst ermöglichen (siehe unten). Auch die Methylengruppe, welche nicht selten zwei Kerne im Alkaloidmolekül verbindet, dürfte vom Formaldehyd herrühren. Durch wenig tiefgreifende Umwandlungen, wie Hydroxylsubstitutionen, Oxydationen, Reduktionen, Esterbildungen u. a., erfährt ein bestimmter Alkaloidtypus die mannigfaltigen Variationen, welche so oft in der Natur nebeneinander auftreten.

Als Pictet diese Hypothese experimentell zu stützen suchte, gelang es ihm, wirklich mehrere früher unbekannte einfache Pyrrolidin- und Pyrrolinbasen in so gut wie allen daraufhin untersuchten Objekten, wie

Tabak, Pfeffer, Mohrrübe, zu isolieren oder wenigstens nachzuweisen. Besondere Maßregeln waren getroffen, um die sekundäre Bildung der Basen während der Darstellung zu verhindern. In den so gefundenen Basen, welche offenbar im Pflanzenreich weit verbreitet sind, sieht Pictet die gesuchten einfach gebauten Muttersubstanzen der Alkaloide. Man ist zweifelsohne berechtigt, sie als Abbauprodukte von Eiweiß aufzufassen, da das Eiweiß ja ein α-Pyrrolidinderivat, das Prolin, enthält. Weniger Grund hat wohl die Annahme, daß die einfachsten Alkaloide aus der nicht hydrierten Pyrrolgruppe im Chlorophyllmolekül stammen. Es ist jedoch möglich, daß die Isochinolinalkaloide mit Chlorophyll genetisch verknüpft sind, da dieser Farbstoff nach Küster einen Isoindolkern statt des im Teil I, S. 198 angegebenen Indolkerns zu enthalten scheint (Chem. Ber. **40**).

Imidazolalkaloide entstehen vermutlich durch Weiterbau am Imidazolkern des Histidins. Von Tryptophan wird man Indol und das Glucosid Indican herleiten; wie die Alkaloide stellt letzteres ein stickstoffhaltiges Endprodukt dar.

Die übrigen stickstoffhaltigen Alkaloidkerne, nämlich die Ringe des Pyridins, des Chinolins und des Isochinolins finden sich zwar nicht im Eiweiß vorgebildet, die beiden ersteren können jedoch ihren Ursprung im Eiweiß haben. Es gelingt nämlich, durch Behandeln von Fünfringen mit Jodmethyl den Kern zuerst künstlich zu methylieren; erhitzt man dann auf höhere Temperatur, so wird das Kohlenstoffatom der Methylgruppe in den Kern selbst eingeschoben. Ein Pyrrolring geht in dieser Weise in einen Pyridinring über, ein Indolring in einen Chinolinring, und es ist wohl möglich, daß der Pflanzenorganismus über Mittel verfügt, dieselben Kernerweiterungen herbeizuführen.

Weitere chemische Stützen für die Hypothese Pictets sind im Arch. d. Pharm. **244**, 389 ff. zu ersehen.

Wenn die Alkaloide oben als Endprodukte besprochen sind, so gilt dies allerdings nur mit derselben Beschränkung, wie bei den Gerbstoffen; d. h. es kann nicht bezweifelt werden, daß Alkaloide unter Umständen der Atmung anheimfallen. In dieser Weise deuten wir den Befund Clautriaus, daß die *Papaver*-Alkaloide vor dem Tode der Mutterorgane verschwinden (Bot. Zbl. 1889).

Unsere kurze Übersicht über diejenigen Pflanzenstoffe, welche von dem Protoplasma nicht mehr assimiliert werden können und sich also am Zuwachs oder an Neubildungen nicht mehr direkt beteiligen, ist zu Ende. Bezüglich ihrer Bildungswege aus dem lebenden Eiweiß oder aus dem vor allen anderen zu nennenden pflanzlichen Baustoff, dem Zucker, haben wir größtenteils nur Hypothesen anführen können. In einigen Fällen grenzt immerhin die Wahrscheinlichkeit des entwickelten Bildungsverlaufes an volle Gewißheit; in anderen muß wiederum eine Zusammenstellung von genetisch verknüpften Produkten zu natürlichen

chemischen Gruppen oder eine Andeutung der chemisch plausiblen Wege zur Stoffdifferenzierung einstweilen genügen.

Die Pflanzen sind fast überall mit ihren Eiweißvorräten sehr haushälterisch, und ihr Aufbau von Eiweiß überwiegt oft bei weitem den Zerfall. Die Atmung kann nur in beschränktem Maße auf Kosten des Eiweißes geschehen (vgl. S. 178), und es muß gleichfalls angenommen werden, daß die Abfallstoffe in weitaus den meisten Fällen aus Zucker hervorgehen und nicht aus dem lebenden Gerüst der Proteïnmoleküle. Von diesen stammen vielleicht nur die Alkaloide ab, während wir geglaubt haben, die olefinischen wie cyklischen Terpene und Campherarten, die Harzsäuren und Phytosterine, die Gerbstoffe und Glucoside alle aus Zucker herleiten zu können, wie früher die Fette.

Bezeichnend für alle Endprodukte, deren Bildung wir nach Möglichkeit verfolgt haben, ist, daß Kondensationen und Wasserabspaltungen fast immer eine bedeutsame Rolle für ihre Ausbildung spielen. Es kommen Kohlenstoffketten von zuweilen beträchtlicher Länge zustande, vor allem durch Aldolkondensationen, und gewisse Atomkombinationen führen sehr leicht zu Ringschlüssen. Die Kondensationen werden von Wasserabspaltungen begleitet, es entstehen dabei entweder aromatische Stoffe oder ungesättigte Verbindungen, welche dann noch reduziert werden können. Wir gelangen somit auch zu völlig sauerstofffreien Körpern, wie Terpenen, Hydroterpenen und anderen Kohlenwasserstoffen.

Angesichts dieses allgemeinen chemischen Charakters der Endprodukte ist vorauszusehen, daß ihre Bildung durch diejenigen Faktoren befördert werden muß, welche Kondensationen und Reduktionen erleichtern. Unter diesen sind zu erwähnen: 1. Wassermangel und ein eben dadurch bewirkter Mangel an Sauerstoff, 2. Licht und Wärme.

Reine Anhydridbildungen werden natürlich nach dem Gesetz der Massenwirkung durch Wasserarmut gesteigert, wie sich auch an den Polysaccharidsynthesen in Speicherungsorganen während der Reifeperioden beobachten läßt. Umgekehrt wird die hydrolytische Aufspaltung der aufgespeicherten Kohlehydrate durch Wasseraufnahme immer befördert und oft erst ermöglicht. Ähnliche Beziehungen lassen sich auch bezüglich der Kohlenstoffverkettungen auffinden. Daß diese tatsächlich bei Trockenheit, Wärme und Licht zunehmen, zeigt uns ein Vergleich der Produktion von Milchsaft und anderen Sekreten, welche Harze, Wachse, Terpene, ätherische Öle enthalten, an klimatisch verschiedenen Orten. Es ist auffallend, wieviel reichlicher derartige Stoffe in heißtrockenen Klimaten erzeugt werden, als in mehr feuchten und besonders in kälteren. Eine Erscheinung, welche chemisch analog dasteht, ist die starke Verholzung der Xerophyten, beispielsweise der Mittelmeerflora. In der Verholzung liegt nach dem S. 223 Gesagten wahrscheinlich eine Ätherbildung der Cellulose mit aromatischen Komponenten vor, welch letztere den Glucosidbildnern und den aromatischen

Sekretbestandteilen hinsichtlich der chemischen Voraussetzungen ihres Entstehens an die Seite gestellt werden können. Endlich ist in diesem Zusammenhang an die reichliche Gerbstoffbildung mancher Pflanzen aus südlichen, trockenwarmen Gegenden zu erinnern.

Selbst wenn eine ergiebige Harzproduktion als systematischer Charakter fixiert ist, findet man das Sekret an der Sonnenseite in größter Menge gebildet (siehe die Monographie von Tschirch). Diese Wirkung verdankt man gewiß nicht nur der dort herrschenden größeren Wärme, sondern auch den Lichtstrahlen selbst, da Licht vielfach Reduktionen begünstigt (vgl. Fuchs, Biol. Zbl. 1907).

Als Hauptergebnis dieser vergleichenden Skizzierung stellt sich wohl heraus, daß unter dem befördernden Einfluß bestimmter äußerer Faktoren eine je nach der Pflanzenart wechselnde Produktion von sauerstoffarmen Endprodukten in analoger Weise erzwungen werden kann, wie die Synthese der Fette. Während aber letztere im Stoffwechsel noch verwertbar sind und demnach in weitaus den meisten Fällen (nicht in allen) als Reservestoffe ausgenutzt werden, vermögen die genannten sauerstoffarmen Verbindungen nicht mehr als Nährstoffe zu dienen. Höchstens können sie eine äußere, biologische Aufgabe erfüllen, oft auch dies nicht, und müssen dann als reine Abfallstoffe betrachtet werden.

Der Milchsaft.

Unter den Pflanzensekreten kann keines ein größeres physiologisches Interesse beanspruchen, als der Milchsaft[1]), und zwar auf Grund seiner eigenartigen chemischen Beschaffenheit. Zweifelsohne ist die richtige Erkennung seiner Bildung und Bedeutung wichtig für den Pflanzenchemiker; wir wollen ihm deshalb eine kurze Untersuchung widmen, wenn wir dabei auch genötigt werden, zum Teil neue und ungeprüfte Deutungen heranzuziehen.

Wenige pflanzliche Bildungen sind noch heute so rätselhaft, und sind so verschieden aufgefaßt worden, wie der Milchsaft. Es kann dies nicht verwundern, da der Milchsaft fast alle möglichen Pflanzenbestandteile enthalten kann, von den wichtigsten Nährstoffen an, wie Eiweiß und Zucker, Stärke und Fett, bis herab zu allerlei Nebenprodukten und Abfallstoffen. Die charakteristische Beschaffenheit einer feinen Emulsion verdankt der Saft seinem Gehalt an wasserunlöslichen Polyterpenen und anderen Sekretbestandteilen, welche bei ihrer überaus feinen Verteilung im Zellsaft diesem ein milchiges Aussehen verleihen. Außer den schon genannten Nährstoffen trifft man in Milchsäften Gummi, Wachsarten, Harze, Phytosterine, Kautschuk, Glucoside und unbekannte Bitterstoffe, Gerbstoffe, aliphatische Säuren, cyklische Säuren und Polyalkohole, Alkaloide und Enzyme; endlich sind immer gelöste Salze vor-

[1]) Vom botanischen Standpunkt aus hat Molisch den Milchsaft in einer lesenswerten Monographie behandelt (Fischer, Jena 1901), auf welche wir verweisen.

handen. Bezüglich seiner Zusammensetzung entspricht also der Milchsaft zugleich saftigen Parenchymen und Sekretbehältern, wie etwa Harzkanälen.

Will man ein Urteil über die Funktion des Saftes auf seine Inhaltsstoffe gründen, so muß man in Anbetracht der Mannigfaltigkeit und der heterogenen Natur dieser Stoffe in erster Linie deren gegenseitige Mengenverhältnisse berücksichtigen. Da eine vergleichende chemische Untersuchung der Milchsäfte bis jetzt noch aussteht, müssen wir uns mit der Zusammenstellung einiger Analysen verschiedener Herkunft begnügen.

Milchsaft von	Wasser	Eiweiß	Zucker	Gummi	Zusammen	Wachs	Harz	Kautschuk	N-haltige Stoffe	Zusammen
	in Prozenten									
Hevea guianensis . .	56,3	1,9	—	2,9	4,8	—	—	31,7	7,1	38,8
Brosimum galactodendron, konserv. Saft	57,3	0,4	4,7		5,1	5,8	31,4	—	—	37,2
Brosimum galactodendron, frischer Saft	58	1,7	2,8		4,5	35,2		—	—	35,2
Euphorbia cyparissias	72,1	0,14	4,1	3,6	7,8	—	15,7	2,7	—	18,4
Ficus elastica	82,3	—	—	—	—	—	1,6	9,6	—	11,2
Bassia latifolia . . .	87,4	—	—	0,02	—	—	4,8	1,8 (Gutta-percha)	—	6,6

Trotz seiner Dürftigkeit zeigt dieses Material doch deutlich, daß die Mengen von plastischen Baumaterialien (5 bis 8 Proz.) in sämtlichen Fällen hinter den Sekretbestandteilen (20 bis 40 Proz.) erheblich zurückbleiben. Nach einer Angabe von Kassner (Landw. Vers.-Stat. 33) nehmen außerdem die Sekretstoffe mit wachsendem Alter des Organes zu. Im Mai enthielt der Saft von *Asclepias cornuti* 0,15 Proz., im August 1,13 Proz., im September 1,61 Proz. Kautschuk. Zuweilen zeichnet sich der Milchsaft durch massenhaftes Auftreten von Stärke aus (s. Molisch, l. c.); quantitative Schätzungen scheinen aber nicht ausgeführt worden zu sein. Die vorliegenden quantitativen Bestimmungen sagen also aus, daß Milchröhren in erster Linie als Sekretbehälter fungieren. Über diesen Punkt herrschen auch keine Meinungsdifferenzen; solche treten erst hervor in bezug auf die Frage, ob der Milchsaft noch andere Aufgaben hat, als die Aufnahme von Abfallstoffen.

Man hat den Milchröhren unter anderen Funktionen auch solche im Dienst der Ernährung und des Nahrungstransportes zugeschrieben auf Grund des zuweilen sehr reichlichen Gehaltes an wertvollen assimilierbaren Stoffen, wie Eiweiß und Stärke. Indessen kann diese Meinung nicht mehr aufrecht gehalten werden, da Kniep durch daraufhin angestellte Versuche feststellen konnte, daß milchsaftführende Gewächse sogar in vorgeschrittenen Hungerstadien unfähig sind, die im Milchsaft

aufgeschlämmte Stärke außerhalb des Milchrohrsystems auszunutzen (Flora 94). Die Ausbildung der Milchröhren zu Behältern für zahlreiche Nährstoffe, welche dem übrigen Organismus unzugänglich sind, wird verständlich, wenn man sich erinnert, daß die Milchröhren ihre Lebensfähigkeit sehr lange beibehalten. Die ungegliederten Röhren, z. B. der Euphorbiaceen und der Moraceen, sind lebende Zellen von unerhörter Länge, welche während der ganzen Entwickelung des Organs, welchem sie angehören, an der Spitze zuwachsen. Diese Milchzellen, welche gerade bei den Euphorbiaceen oft massenhaft Stärke enthalten, sind also genötigt, recht viel plastisches Baumaterial für ihren Eigenbedarf zu beherbergen, wenn sie imstande sein sollen, ihr kräftiges Wachstum zu unterhalten. In chemischer Hinsicht bieten gewiß die gegliederten Röhren ähnliche Verhältnisse dar, und beide Typen lassen sich vielleicht in folgender Weise physiologisch auffassen.

Milchröhren sind chemische Idioblasten in extremer Ausbildung. Unter Idioblasten versteht man bekanntlich einzelne Zellen, welche von dem umgebenden Gewebe in einer oder der anderen Hinsicht herausdifferenziert sind. Für gewöhnlich ist der Größenunterschied zwischen den Idioblasten und den typischen Gewebezellen nicht beträchtlich; erst in den Milchzellen finden wir Idioblasten, welche tausendfach größere Länge besitzen können, als ihre Nachbarzellen. Es mangelt jedoch nicht an Zwischengebilden, welche Milchzellen mit Sekretidioblasten anderer Art verknüpfen. Der Kautschuk z. B. tritt in der Regel in Milchröhren auf, findet sich jedoch in vereinzelten Fällen auch in anderen Sekretzellen, wie bei den Celastraceen. Besonders klar treten stellvertretende Beziehungen zwischen Milchröhren und Sekretidioblasten ohne Milchsaft bei den Euphorbiaceen hervor, wo einige Untergruppen ungegliederte Milchröhren führen, andere gegliederte, wiederum andere Gerbstoffidioblasten, dann aber keinen Milchsaft.

Der Milchsaftidioblast unterhält dauernde Verbindung mit den Meristemen. Schon im Embryo wird er angelegt, später folgt er mit seiner lebhaft fortwachsenden Spitze stets dem Wachspunkt. Da nun ausgewachsene Teile der Milchgefäße mehr oder weniger dickwandig sind und offenbar eine merkbare Diffusion von gelösten Nahrungsstoffen von oder zu der Umgebung nicht gestatten, so ist anzunehmen, daß die Milchröhren mit ihren Mutterorganen einen Stoffwechsel, vor allem eine reichliche Endosmose von Nährstoffen an den jungen, noch meristematischen Spitzen unterhalten.

Die nächste Frage ist für uns nun die, ob auch Abfallstoffe in derselben Weise aus dem umgebenden Meristem in die jungen Milchgefäße hineindiffundieren. Eine exakte Antwort läßt sich noch nicht geben. Wohl muß eine große, dauernd wachsende Milchzelle der Ort einer lebhaften chemischen Tätigkeit sein, und wir wissen ja, daß eine Steigerung des allgemeinen Stoffwechsels und der Neubildungstätigkeit gleichfalls eine gesteigerte Bildung von Nebenprodukten oder

Exkreten herbeiführt, wie die nach Verwundungen vermehrte Harzproduktion zeigt. Es ist immerhin wenig wahrscheinlich, daß aller Kautschuk, welchen ein Milchrohr enthalten kann, ausschließlich bei dessen eigener aufbauenden Tätigkeit als Nebenprodukt auftritt. Vielmehr werden wir zur Annahme geführt, daß die Milchröhren nicht nur ihre eigenen Exkrete im Saft anhäufen, sondern außerdem noch diejenigen der Umgebung, welche zugleich mit allerlei Baustoffen durch die zarten Spitzen hineindringen. Milchzellen bzw. Milchgefäße drainieren gewissermaßen die Gewebe, welche sie durchlaufen, und sammeln die unbrauchbaren Reste der chemischen Tätigkeit des ganzen Organes zugleich mit wirklichen Nährstoffen an. Eine zum Teil analoge Rolle spielen die Öl- und Harzgänge; da diese Bildungen aber extracellular sind, können sie weder Zellsaft mit darin gelösten Stoffen, noch überhaupt Baustoffe führen, sondern nur öliges oder harziges Exkret.

Wie erwerben die Milchröhren ihre ausgesprochene Fähigkeit, Stoffe allerlei Art aufzuspeichern, indem sie selbst fast unbegrenzt zuwachsen? Zweifelsohne können diese beiden Erscheinungen auf Rechnung der zahlreichen Enzyme geschrieben werden, deren Vorkommen im Milchsaft seit langem bekannt ist, ohne daß ihre Bedeutung bisher eine Erklärung gefunden hat. Unter diesen Enzymen bemerkt man auffallend oft eiweißlösende Proteïnasen, z. B. das Papaïn (vgl. A. Hansen, Arb. bot. Inst. Würzburg 1885) und die sie begleitenden Labenzyme (Teil II, S. 67). Durch die Tätigkeit der Proteïnasen entstehen offenbar die „Proteosen“ oder löslichen Eiweißstoffe, welche Green in mehreren Milchsäften nachgewiesen hat (Proc. Roy. Soc. 40). Emulsin findet sich im *Manihot*saft. Zweifelsohne tragen diese und andere spaltenden Enzyme zur stetigen Bildung von löslichen, einfacher gebauten Stoffen bei, welche ihrerseits die Saftspannung erhöhen und den starken Zuwachs der Zelle auf die Dauer ermöglichen (vgl. nächstes Kapitel).

Auch synthetisierende Enzyme müssen die Milchröhren in besonderem Grade führen, da viele charakteristische Synthesen sich nur hier vollziehen. Bei den Papaveraceen z. B. ist die Alkaloidsynthese auf die Milchröhre beschränkt. Es ist wohl auch ein noch unbekanntes Enzym, welches die Kautschuksynthese im Milchrohrsystem besorgt; wie die Terpene (s. S. 219) geht der Kautschuk aller Wahrscheinlichkeit nach aus Zucker hervor, in welcher Weise ist allerdings unentschieden. Am nächsten liegt es, anzunehmen, daß aliphatische Terpene, etwa wie Myrcen, zu Kautschuk polymerisiert werden (C. Harries); eine Bildung aus Lävulinaldehyd ist aber nicht ausgeschlossen (vgl. Harries, Chem. Ber. 31, 38).

Die synthetisierenden Enzyme des Milchsaftes sind wichtig, insofern sie eine Ansammlung von Abfallstoffen dadurch bewirken, daß sie die einfachen primär entstehenden Spaltreste zu etwas größeren Molekülen zusammenfügen. Da, wo die Konzentration eines Stoffes

durch Verbrauch stetig herabgesetzt wird, muß er ja nach dem Massenwirkungsgesetz stetig nachgeliefert werden.

Die eigenartige Ausbildung sowie die chemisch spezifische Tätigkeit des Milchrohrsystems können also beide auf eine ausgiebige und zum Teil spezifische Produktion von Enzymen zurückgeführt werden. Wir sind demnach berechtigt, Milchsaftzellen als Enzymidioblasten zu bezeichnen. Andere Enzymidioblasten, welche Myrosin und Emulsin führen, sind im Teil II, S. 59 und 61 erwähnt worden.

Entsteht der Kautschuk, wie bereits erwähnt, durch Polymerisation von aliphatischen Terpenen, so ist diese Synthese der Öl-, Terpentin- und Balsambildung in Öldrüsen und Harzkanälchen völlig an die Seite zu stellen. Die Harze und harzartigen Phytosterine im Milchsaft sind gleichfalls chemische Seitenstücke zu den Retenderivaten in Harzdrüsen. Aus rein chemischen Gründen wird man deshalb die Milchröhren, die Harzgänge und die Öldrüsen hinsichtlich Bau und Ursprung der Hauptbestandteile als in der Regel analoge Bildungen auffassen müssen. Warum sollten sie dann nicht auch physiologisch gleichwertig sein und dieselbe Rolle im Stoffwechsel spielen? Erfahrungsgemäß sind sie daraufhin eingerichtet, organische Nebenprodukte des Stoffwechsels, welche die Pflanze nicht weiter als Nährstoffe verwerten kann, aus den Geweben zu eliminieren.

Sind nun die genannten Typen von Sekretbildnern physiologisch analog, so ist von vornherein zu erwarten, daß sie erstens stellvertretend, nicht gleichzeitig auftreten, zweitens durch äußere Faktoren in übereinstimmender Weise beeinflußt werden. Wie leicht ersichtlich, treffen diese Forderungen tatsächlich zu. Die harzführenden Nadelbäume bilden keinen Milchsaft. In einer und derselben Familie können Milchröhren und Harzgänge beide vertreten sein, wie z. B. bei den Compositeen, schließen sich aber gegenseitig aus. In der Abteilung *Tubuliflorae* trifft man oft Drüsen mit aromatischem Öl, nirgends Milchgefäße, bei *Liguliflorae* sind Milchröhren allgemein, während Ölgänge gänzlich fehlen.

In trockenheißen Klimaten ist die Produktion von Milchsaft, wie von Harzen und flüchtigen Ölen am größten; bekanntlich ist eine technische Gewinnung von Kautschuk, den meisten Harzen und Ölen nur in warmen Gegenden lohnend. Chemisch erklärt sich diese Tatsache daraus, daß Wärme, vielfach wohl auch Licht, diejenigen Synthesen befördern, welche primäre Spaltreste des Stoffwechsels in den Sekretbehältern erfahren, da sie in Terpene und Polyterpene (Kautschuk), Harze, Glucoside, Alkaloide usw. übergeführt werden.

Im allgemeinen hält die Sekretbildung gleichen Schritt mit dem Ernährungsstoffwechsel und dem Neubau, nicht nur, wie früher hervorgehoben worden ist, bei den Harzpflanzen, sondern auch bei Milchsaft erzeugenden Gewächsen. Unter dem synthetisch sehr wirksamen Palisadenparenchym ist das Milchrohrsystem stark entwickelt. Die Qualität des Milchsaftes, d. h. sein Gehalt an gelösten und emulgierten

Stoffen, ist von den guten oder schlechten Ernährungsbedingungen abhängig.

Der Hauptunterschied zwischen dem Milchsaft einerseits samt den Öl- und Harzsekreten andererseits besteht darin, daß der erstere ein intracellulares, wässeriges Gebilde darstellt, die letzteren dagegen extracellular und wasserfrei sind. Dieser wesentliche Unterschied ist dadurch bedingt, daß im Milchrohr eine lebende Zelle bzw. Zellfusion vorliegt, welche einen hohen Saftdruck und im Zusammenhang damit einen dauernden Zuwachs aufweist. Außer den eigentlichen Exkreten des Stoffwechsels müssen derartige Zellen auch die für ihren eigenen Zuwachs nötigen Baustoffe und osmotisch wirksamen Hydrolyseprodukte nebst den entsprechenden Enzymen enthalten. Die sezernierenden Zellen der Harzkanälchen verfügen nicht über Mittel, eine ungewöhnlich kräftige Saftspannung dauernd zu unterhalten, und hören bald auf, sich weiter auszudehnen. Das Sekret muß in diesem Falle aus der Zelle heraustreten, wobei es unter Umständen, wie in lysigenen Drüsen, die Zellwände sprengt.

Tschirch hat die Ansicht verteidigt, daß die Harzsynthese in den Membranen der drüsenbildenden Zellen selbst stattfindet. Wir können jedoch die Annahme nicht teilen, daß aufbauende Vorgänge, wie die genannten, ohne Hilfe des Protoplasmas bewirkt werden können, und sind übrigens zu dieser Annahme nicht genötigt. Ebenso wie der Plasmakörper eine Membranhülle nach außen absondert, kann er flüssige, unlösliche Stoffe abscheiden. Da, wo es der Harzlösung gelingt, die Zellwand zu durchdringen, kommt der Harzfluß zustande. Daß sekundäre Umsetzungen im sezernierten Material aber auch in gewissen Membranschichten erfolgen können, etwa wie in Holz, welches der Gummosis unterliegt, soll zwar nicht bestritten werden. Ganz entsprechend suchen wir die ersten Werkstätten der Kautschuksynthese im Protoplasmakörper des Milchrohres. Dann wird das Kautschukmaterial von der Innenseite des Protoplasmaschlauches abgestoßen, trifft den Zellsaft und gibt damit, möglicherweise erst nach ergänzenden Umsetzungen, vom ersten Anfang an eine äußerst feine Emulsion.

Es kann wohl verschwenderisch scheinen, daß die Pflanze so große Quantitäten von organischer Materie als Auswurfsprodukte abscheidet, aber wahrscheinlich läßt sich dies ebensowenig vermeiden wie im Tierkörper, und vielleicht verhalten sich die Tier- und die Pflanzenorganismen in dieser Hinsicht nicht so fundamental verschieden, wie man meist anzugeben pflegt. Zwar bilden sich Pflanzensekrete entfernt nicht so oft aus Eiweiß, wie die tierischen Exkretbestandteile, aber gerade die Alkaloide im Milchsaft können doch gewissermaßen mit dem Harnstoff verglichen werden, da auch sie Abbauprodukte des Eiweißes darstellen.

Kap. IX. Die chemischen Bedingungen des Zuwachses und dessen Zusammenhang mit dem Stoffwechsel.

Das Fortleben einer Pflanzenart in unzähligen Generationen ist durch eine bestimmte, immer wiederkehrende Periodizität ausgezeichnet. Entwickelungs- und Ruhestadien, Strecken und Stillstehen folgen aufeinander in festgestellter Ordnung. Zu prüfen, inwieweit ein Kausalzusammenhang zwischen den Wandlungen der äußeren Lebensphasen und denen der chemischen Wirksamkeit nachweisbar ist, soll hier unsere Aufgabe sein.

Am Anfang eines beliebigen Entwickelungszyklus, z. B. von Samen zu Samen, von Winterknospe zu Winterknospe, ist immer eine mit Volumenzunahme verbundene Auflockerung der organischen Pflanzensubstanz, d. h. ihre Aufspaltung in einfachere Moleküle, wahrzunehmen. Diese „Ausbreitung des Stoffes“ nimmt dann allmählich ab und schlägt später in eine „Sammlung des Stoffes“ um; die Reifeperiode ist eingetreten und in immer kompakterer Form sammelt sich die noch lebenskräftige Substanz, bis ein morphologisches Gebilde fertig ist, welches unserem Anfangsstadium gleicht oder physiologisch entspricht (in Fällen von Generationswechsel).

Entscheidend für das Zustandekommen dieses Kreislaufs ist offenbar der Eintritt eines Umschlags im allgemeinen Charakter des chemischen Stoffwechsels. Bekanntlich können die biochemischen Vorgänge in zwei Hauptgruppen eingeteilt werden; die einen fügen einfachere, organische oder daneben auch anorganische Moleküle zu größeren, mehr komplizierten zusammen, die anderen spalten im Gegenteil derartige größere Moleküle in einfacher gebaute, in letzter Linie in die anorganischen Ausgangsstoffe. Kürzer werden erstere Reaktionen allgemein als Aufbau, letztere als Abbau der lebenden Substanz bezeichnet. Als dritte Gruppe kann man solche Oxydationen, Reduktionen, Substitutionen und Umlagerungen zusammenfassen, welche eine Vermehrung bzw. Verminderung des Kohlenstoffgerüstes im organischen Molekül nicht herbeiführen.

Nun führen mehrere, teils gelegentlich schon berührte, teils später zu entwickelnde Tatsachen (vgl. S. 238) zum Schluß, daß die biochemischen Vorgänge nie ausschließlich in einer Richtung verlaufen. Direkt beobachten wir nur die Differenz zwischen den in entgegengesetzter Richtung arbeitenden Reaktionen, werden aber sofort Mittel besprechen, mit deren Hilfe es gelingt, auch solche Vorgänge zu demonstrieren, welche sich der direkten Beobachtung entziehen. Nach Chloroformieren eines Stärke aufspeichernden Baumtriebes z. B. kommt die gleichzeitig fortgehende Stärkeauflösung zum Vorschein.

Ehe der Formenwechsel der Pflanzen im Lichte ihres Stoffwechsels untersucht wird, ist es wichtig, das gegenseitige Verhältnis zwischen den Aufbau- und Abbauprozessen festzustellen, welche sich in der

Pflanzenzelle an einem und demselben Material abspielen. Am einfachsten wäre der Fall, daß diese Vorgänge die beiden verschiedenen Richtungen einer und derselben reversiblen Reaktion darstellen. Auch wenn diese Annahme wirklich zutrifft, so können doch Aufbau und Abbau eines Stoffes nicht mit Hilfe eines einzigen Mediums geregelt sein, da die Beziehungen zwischen Aufbau und Abbau tatsächlich verwickelter liegen. Einen verhältnismäßig durchsichtigen Fall, an welchem das Problem behandelt werden mag, bieten die Umwandlungen zwischen Stärke und Zucker.

Die hydrolytische Spaltung der Stärke zu Zuckermolekülen ist künstlich leicht zu bewirken, sowohl mit Hilfe von anorganischen Katalysatoren (Mineralsäuren), wie vermittelst pflanzlicher Katalysatoren (Enzymen). Während also die Stärkespaltung von den eigentlichen Lebenserscheinungen unabhängig ist, sind wir noch nicht in der Lage, das gleiche von der Stärkesynthese zu behaupten. Außerhalb des Organismus ist diese Synthese noch nicht gelungen, und die Mittel, welche die Pflanzenzellen dazu befähigen, sind uns noch unbekannt. Nur so viel lehrt eine genaue Untersuchung der Bildungsbedingungen, daß Stärkekörner wohl ausnahmslos im Innern von lebenden Protoplasmakörpern oder Plastiden auswachsen.

Wie S. 215 erwähnt, genügt in der Nähe des Gefrierpunktes ein Temperaturfall von nur wenigen Graden, um eine erhebliche Zunahme der Zuckerkonzentration zu bewirken, welche in der Pflanzenzelle bei gegebener Temperatur mit der Stärke im Gleichgewicht steht. Da nun andererseits feststeht, daß die hydrolytischen Gleichgewichte der Polysaccharide einen sehr geringen Temperaturkoeffizienten haben müssen (Teil II, S. 90), so ist einleuchtend, daß die Temperaturänderung allein die bedeutenden Änderungen in der Hydrolyse nicht erklären kann. Es muß deshalb die starke Gleichgewichtsverschiebung aus anderen Ursachen entstanden sein.

Es gibt auch andere Mittel, das zusammengesetzte Gleichgewicht Stärke—Zucker zu verändern, vor allem die Narkose. Durch Einwirkung von Äther (Puriewitsch; Reinhard und Suschoff, Beih. Bot. Zbl. **18**), oder von Toluol oder Chloroform (Butkewitsch, Biochem. Z. **10**, 314) wird nur die Stärkesynthese, nicht aber die Hydrolyse beeinträchtigt. Als Resultat der Behandlung beobachtet man deshalb eine rasch zunehmende Verzuckerung auch in Fällen, wo die Aufspeicherung von Stärke normal überwiegt. Butkewitsch hat sich der Chloroformierungsmethode bedient, um das allgemeine und reichliche Vorkommen von Amylasen in Stärke bildenden bzw. aufspeichernden Organen, wie Rinden und Blättern, nachzuweisen. Wenn er diese Pflanzenteile auf 60 bis 70° erwärmte oder mit Chloroform bzw. Toluoldampf sättigte, ging die Stärke schnell in Zucker über, ganz wie bei niedrigen Temperaturen.

Nun ist es, wie bereits oben gezeigt wurde, thermodynamisch unannehmbar, daß die Temperaturänderungen so große Verschiebungen,

wie die experimentell festgestellten, an einem hydrolytischen Gleichgewicht in einem sonst unveränderten System hervorrufen können. Direkt noch überzeugender wirkt das Resultat, welches Butkewitsch mit Chloroformbehandlung bei unveränderter Temperatur erzielte. Wir können uns nicht wohl vorstellen, daß ein und dasselbe Enzym fortfährt, eine reversible Reaktion in einer Richtung zu katalysieren, und gleichzeitig aufhört, die Reaktionsgeschwindigkeit in der anderen Richtung zu beeinflussen.

Zur Erklärung sind zwei Wege offen, und es läßt sich noch kaum entscheiden, welchem der Vorzug gebührt. Entweder wird man zwei verschiedene Enzyme annehmen, von welchen das eine die Synthese, das andere die Hydrolyse der Stärke regelt; diese Vorgänge sind dann direkt nicht untereinander verknüpft; sie werden von zwei getrennten Gleichgewichten geregelt. Dieser Ansicht steht wohl nichts Tatsächliches entgegen, da die Enzyme biochemische Gleichgewichte dadurch stark verschieben können, daß sie Verbindungen mit dem Substrat und mit den Reaktionsprodukten eingehen (Teil II, S. 84, und H. Euler, H. 52, 146).

Oder man wird zu prüfen haben, ob nicht vielleicht die noch einfachere Annahme eines einzigen Katalysators bzw. einer einzigen Gleichgewichtskonstante ausreicht. Die verschiedenartige Weise, in welcher die entgegengesetzten Vorgänge des Aufbaues und des Abbaues auf äußere Einflüsse, wie Temperatur, Narkotica usw. reagieren, wäre dann auf die durchaus verschiedene Beschaffenheit der Medien zurückzuführen, in welchen Kondensationen und Hydrolyse verlaufen. Wir denken uns dabei den Katalysator wie die reagierenden Stoffe zwischen den wässerigen Zellsaft und das protoplasmatische Hydrosol verteilt. Im ersteren kann zufolge des großen Wasserüberschusses die Hydrolyse sehr weit gehen; im lipoid- und proteïnreichen Protoplasten löst sich aber verhältnismäßig so wenig Wasser, daß bei einer bestimmten erreichbaren Größe der Zuckerkonzentration die entgegengesetzt gerichteten Reversionen vorherrschen.

Sieht man nun in dem jeweiligen Überwiegen einer vitalen Synthese über den entsprechenden Abbau die Wirkung einer Verteilung, so bleibt aufzuklären, wie diese letztere durch Protoplasmengifte und schon durch geringfügige Temperaturänderungen wesentliche Störungen erfährt. Es kann dies nur davon herrühren, daß das protoplasmatische Hydrosol, welches gleichzeitig eine Lösung von Proteïnen und von Wasser in Lipoiden ist, sehr leicht entmischt wird. Wahrscheinlich besteht die Kälte- und Wärmedenaturierung des Protoplasmas in einer Entmischung bzw. Ausfällung von früher gelösten Proteïnmolekülen, welche lediglich zu größeren Komplexen vereinigt werden, und dadurch um so weniger im gelösten Zustande verharren konnten. Möglicherweise führt die Narkose eine Entmischung aus anderen Gründen herbei, und zwar weil die Narkotika wegen ihrer Lipoidlöslichkeit (Teil II, S. 11) im protoplasmatischen Hydrosol aufgenommen werden können.

Sobald aber eine Entmischung der lebenden Lösung eintritt, so ändert sich ihr relativer Wassergehalt, wohl auch die Konzentration von Katalysator und Reaktionskomponenten, das Gleichgewicht wird also verschoben.

Jedenfalls wird man daran festzuhalten haben, daß zwei durch verschiedene Medien bedingte, verschiedene Gleichgewichte sich superponieren; jeder störende Eingriff in der Zusammensetzung der Medien ändert dann das Endresultat.

Welches nun auch die Gleichgewichtslage unter gegebenen Bedingungen sei, so muß sie durch die Konzentrationen der in die Reaktion eingehenden Stoffe nach dem Massenwirkungsgesetz beeinflußt werden. Als Beispiel hierfür sei folgende Beobachtung von Butkewitsch (l. c., S. 343) über die Wandlungen der Stärke angeführt. Taucht man amylasenreiche Rinden im Frühling, wo die Stärke unter normalen Umständen zu verschwinden pflegt, in eine Zuckerlösung, so kann von neuem eine reichliche Ausscheidung von Stärke eintreten. Man ersieht hieraus, wie aus so vielen anderen Fällen, wie wesentlich eine Ableitung bzw. ein Verbrauch der Hydrolysenprodukte für den Fortgang der Auflösungsvorgänge ist. Übrigens wird die Spaltung der Stärke durch Zuckerzufuhr auch dann hintangehalten, wenn eine Neubildung der Stärke durch Chloroformbehandlung verhindert wird. Die zusammengesetzte Natur des Gleichgewichtes Stärke—Zucker tritt in dieser Erscheinung deutlich zutage.

Noch unsicherer ist unsere Kenntnis von anderen hydrolytischen Abbaureaktionen und den entsprechenden Kondensationen. Die Wandlungen des Eiweißes und seiner Komponenten, der Aminosäuren, können noch nicht zum Gegenstand einer eingehenden Diskussion gemacht werden, da sie so überaus zahlreiche und ihrer Art nach zum Teil unbekannte Zwischenreaktionen umfassen. Dazu kommen in experimenteller Hinsicht die größtenteils noch unüberwundenen Schwierigkeiten, alle Reaktionsprodukte zu erkennen und ihre Menge exakt zu bestimmen. In den Hauptzügen zeigt indessen der Mechanismus dieses Umsatzes große Ähnlichkeiten mit den Wandlungen zwischen Stärke und Zucker. Der enzymatische Abbau erfolgte in toten, wasserreichen Medien ohne Schwierigkeit.

Wie Amylasen in Stärke speichernden Rinden, so kommen auch Proteïnasen in reifenden Organen vor, wo Eiweiß aufgespeichert wird. Zaleski konnte eine eiweißlösende Tätigkeit in unreifen Erbsen nach Aufhebung der Eiweißbildung mit Chloroform nachweisen (Bot. Ber. 23). Johannsen hat eine synthetische Verarbeitung von Amiden ebenfalls durch Chloroformnarkose zum Stillstand gebracht (Plantefysiologi, S. 344). Die im Eiweiß gipfelnden Verkettungen stehen andererseits in einem noch unaufgeklärten Zusammenhang mit der Lebenstätigkeit des Protoplasmas, was indessen darauf beruhen kann, daß bisher kein zweites zu der enzymatischen Reversion gleich gut geeignetes Medium gefunden werden konnte.

Immerhin gibt es einen Umstand, welcher dafür spricht, daß verschiedene Enzyme an Spaltungen und Synthesen beteiligt sind, nämlich die Erfahrung, daß die untersuchten Enzyme, welche synthetische Fähigkeiten besitzen, nicht dieselben Stoffe aufbauen, welche sie spalten, sondern davon verschiedene. Armstrong sieht eben hierin etwas für Enzyme Charakteristisches (Proc. Roy. Soc. **76**; vgl. auch Teil II, S. 84).

An und für sich ist die Fähigkeit des Protoplasmas, die komplizierten Bestandteile des lebenden Organismus aufzubauen, kein Lebenskriterium. Beweist doch die Anzahl schon bekannter, künstlich ausgeführter enzymatischer Synthesen, daß das lebendige Protoplasma in bezug auf die chemische Tätigkeit prinzipiell keine Sonderstellung einnimmt. Im Protoplasma besitzt zwar die Pflanze ein überaus feines und geschmeidiges Werkzeug, unzählige Reaktionen und Synthesen gleichzeitig in einem minimalen Raum durchzuführen. Eben dieselben Synthesen und Stoffwandlungen können wir aber mit unseren ungleich gröberen Hilfsmitteln in ihren einfacheren Formen nachahmen. Die Kohlensäure ist auf verschiedenen Wegen zu Formaldehyd reduziert und Formaldehyd künstlich zu Zucker kondensiert worden. Einfache Zuckerarten sind in Anhydride — Di- und Polysaccharide — übergeführt worden. Aldehyde, Blausäure und Ammoniak liefern α-Aminosäuren, welche E. Fischer bereits zu Polypeptiden (bis 50 Kohlenstoffatome enthaltend) verkettet hat. Die Purinabkömmlinge im Eiweiß konnte Fischer aus den Elementen aufbauen. Keine der pflanzlichen Reaktionen ist an sich außerhalb des lebenden Mediums unausführbar. Seine hervorragende chemische Leistungsfähigkeit erlangt das Protoplasma vielleicht dadurch, daß es die einfacheren chemischen Baustoffe bindet und dadurch sowohl die Reaktionsfähigkeit wie die gegenseitigen Gleichgewichte zwischen den beteiligten Substanzen ändert, also selbst als Katalysator fungiert.

Bisher haben wir nur solche biochemische Umwandlungen berücksichtigt, welche den organischen Stoff weder vermehren, noch vermindern, sondern nur dessen Form ändern. Hiervon zu trennen sind einerseits Assimilationsvorgänge, welche eine absolute Zunahme der organischen Materie hervorrufen (Kap. I bis III), andererseits Dissimilationsprozesse, welche organisch gebundenen Stoff der anorganischen Natur wieder zurück erstatten. Die Assimilation erfordert, wie bei deren näherer Besprechung gezeigt worden ist, immer eine Zufuhr von Energie, welche entweder der Sonnenstrahlung oder exothermen chemischen Reaktionen entnommen wird. Da nur grüne (oder bei den Algen anders gefärbte) Pflanzenorgane den ersteren Ausweg benutzen können, muß die Assimilation der übrigen Autotrophen mit chemischer Kraft getrieben werden, woraus die Notwendigkeit einer Dissimilation erhellt.

Erfahrungsgemäß können Dissimilationen aber auch dann nicht entbehrt werden, wenn der Organismus im Wachstum begriffen ist,

sei es auch auf Kosten von organischem Material. Ohne die in ihren Einzelheiten unbekannte Energetik des Pflanzenlebens zu diskutieren, stellen wir also nur fest, daß andere disponible Formen von Energie, z. B. die osmotische, nicht allgemein zureichend sind, um äußere Widerstände beim Wachstum zu überwinden und die damit verknüpften chemischen Wandlungen zu treiben. Dissimilationen müssen dann den fehlenden Energiebetrag in der Form von chemischer Arbeit liefern.

Immerhin vermögen die Pflanzen in vielen Fällen chemische Spannkräfte nur sehr unvollständig auszunutzen, und zwar desto weniger, je lebhafter Zuwachs und Stoffwechsel sind. Der Überschuß an Energie, welcher durch Dissimilation entbunden wird, geht dann in Wärme über (siehe S. 165).

Im allgemeinen sind die aufbauenden Reaktionen endotherm (wenn auch oft nur schwach), da ja die entsprechenden, ungleich leichter bewirkten Spaltungen von einer kleinen Wärmeentwickelung begleitet sind. Ist der Aufbau mit Reduktionen verbunden und der Abbau mit Oxydationen, so treten größere Wärmetönungen hervor. Die Proteïnsynthese aus Aminosäuren und Kohlehydraten stellt einen endothermen Vorgang dar, welcher sowohl strahlende wie chemische Energie auszunutzen vermag (S. 208).

Der Mechanismus des Zuwachses.

Schafft auch die Assimilation neue Baustoffe und liefert die Dissimilation einen Teil der nötigen Triebkräfte, so besitzen doch die hydrolytisch aufspaltenden und die kondensierenden Vorgänge, welche wir kurz Inversionen und Reversionen nennen können, die größte direkte Bedeutung für das Wachstum. Es liegt in der Natur der Inversionen und Reversionen selbst, daß sie stark vom Wassergehalt abhängen. Das Wasser spielt auch in anderer, und zwar mechanischer Hinsicht eine entscheidende Rolle für das Wachstum, indem es osmotische und Schwellungserscheinungen ermöglicht, welche das Volumen eines Organes zu vergrößern streben. Ein ruhender Same keimt und fängt damit an zu wachsen, erst nachdem durch Wasseraufnahme seine Schwellkräfte ausgelöst worden sind. Besondere Organisationserscheinungen, wie z. B. Schwellschichten, erleichtern unter Umständen diese wichtige Wasserimbibition.

Dringt nun das Wasser in eine Zelle hinein, wo Nahrungsstoffe in chemisch hochkondensierter, kolloider oder unlöslicher Form aufgespeichert sind, so nimmt in Gegenwart geeigneter Katalysatoren, dem Massenwirkungsgesetz zufolge, die Hydrolyse in einfacher gebaute, lösliche Stoffe zu; diese bewirken, falls der Protoplasmaschlauch semipermeabel ist, eine Steigerung des osmotischen Druckes. Diese Eigenschaft zeigen die Plasmawände gegenüber vielen anorganischen Salzen und löslichen organischen Stoffen, namentlich den Pflanzensäuren und ihren Salzen, ferner gegenüber gewissen löslichen Kohlehydraten. Andere

Verbindungen, wie Glycerin und einfache Zuckerarten, vermögen zwar die Protoplasmahaut zu durchdringen; ihre Diffusion ist jedoch so langsam, daß diese Stoffe das Zustandekommen von vorübergehenden osmotischen Spannkräften zweifelsohne gestatten und somit die elastische Wand einige Zeitlang ausdehnen können, bis das Diffusionsgleichgewicht erreicht ist. Auch eine Semipermeabilität, welche in dieser Weise unvollständig ist, kann demnach für den Zuwachs von Bedeutung sein.

In der mit Protoplasma, eventuell auch mit besonderen Speicherungsstoffen gefüllten Zelle bilden sich nun unter dem Einfluß der chemischen (hydrolysierenden) und der eben dadurch sekundär hervorgerufenen osmotischen Wirkungen des Wassers mehr oder weniger zahlreiche, an Größe allmählich zunehmende Vakuolen. Die Zellenerweiterung, welche in dieser Weise zum Vorschein kommt, ist für sich noch kein Wachstum, dazu müssen noch chemische Synthesen von Kern-, Protoplasma-, Gerüstsubstanzen u. dgl. hinzukommen, welche Hand in Hand mit der osmotischen Ausdehnung fortgehen und die Volumzunahme fixieren. Besonders die Membranbildung übt einen großen Einfluß auf die Ausformung des Pflanzenkörpers aus, da sie die Größenzunahme in bestimmten Richtungen fixiert und begrenzt. Indes spiegelt sie nur die an verschiedenen Punkten sehr wechselnde Aktivität des Protoplasmas selbst ab, und somit findet man viele ähnliche Formentypen, unabhängig davon, ob die Organe gefächert sind oder nicht.

Es ist leicht einzusehen, daß der Membranenzuwachs alle Übergänge zwischen den beiden Arten der Einlagerung (Intussuszeption) und der Anlagerung (Apposition) aufweisen kann, je nach dem Grade der Elastizität der schon bestehenden Wand. In der Regel folgt im Leben der Zelle eine Periode, wo der Membranenzuwachs vorwiegend durch Apposition erfolgt, auf eine frühere Periode, wo die Intussuszeption vorherrscht. Eine ganz junge und zarte Zellwand ist noch sehr dehnbar, verliert aber diese Eigenschaft immer mehr, je weiter sie ausgebaut wird; endlich kommt ein Zeitpunkt, wo der im Inneren der Zelle herrschende Druck den Widerstand der Membran nicht mehr zu überwinden vermag. Sind nun immer noch Material und übrige Bedingungen eines Membranenzuwachses vorhanden, so kann ein solcher nur durch Apposition neuer Wandpartikel auf die schon fertige Wand stattfinden; dies ist die Periode des Dickenwachstums. In Zellen mit synthetisch aktivem Protoplasma muß der Größenzuwachs aus mehreren zusammenwirkenden Ursachen meistens recht bald zum Aufhören gebracht werden; einerseits, weil die Zellwand gegen Ausdehnung immer widerstandsfähiger wird, namentlich aber, weil der ausdehnende Druck selbst in dem Maße abnehmen muß, in welchem die kristalloiden Bausteine der Zelle zu Synthesen von Kolloiden und unlöslichen Zellenbestandteilen verbraucht werden. Eine rasche Druckerniedrigung kann vermieden werden und eine Zelle, bzw. ein Organ folglich lange fortfahren, sich zu vergrößern, wenn neue Vorräte von Baumaterialien von

außen schnell einverleibt werden, oder wenn umfassende Abbauprozesse zugleich mit den synthetischen verlaufen, wie in den Milchröhren (S. 232).

Ein noch zu erwähnender Faktor der Zuwachsabnahme ist die steigende Schwierigkeit, das Wasserbedürfnis jeder mit Wasserbehältern nicht direkt kommunizierenden Zelle zu decken. Sie stellt sich als direkte Folge des Wachstums in dem Maße ein, in welchem die Zuleitungsbahnen des Wassers an Länge zunehmen. Gleichzeitig wird der Wasserverbrauch gesteigert, wenn der Pflanzenkörper größer und seine Transpiration ausgiebiger wird. Ein noch zu ertragender Wassermangel kann nicht nur hemmend auf Abbau und Saftspannung wirken, sondern gestattet außerdem noch chemische Kondensationen, welche, wie wir bereits gefunden haben, der Ausdehnung einer lebenden Zelle entgegenwirken. Aus allen diesen Gründen muß Trockenheit in Boden und Atmosphäre eine Kleinwüchsigkeit der Vegetation hervorrufen.

Eine Untersuchung des morphologischen Herausformens des Pflanzenkörpers würde uns hier zu weit führen; einige kurze Andeutungen müssen genügen. Betrachten wir einen Fall von Spitzen- oder apikalem Wachstum. Dasselbe kommt in der Weise zustande, daß ein bestimmter, lebender Plasmakörper in gewissen Punkten entweder größere ausdehnende Kraft besitzt als in den anderen, oder daselbst dem geringsten mechanischen Widerstand begegnet, sei es in sich selbst oder seitens der umgebenden Zellen. Sind nun die Wachstumsbedingungen erfüllt, so folgt eine Ausbuchtung dort, wo der Widerstand verhältnismäßig am geringsten ist. Damit ist aber zugleich die Richtung der künftigen Volumerweiterung festgestellt, da der geringste Widerstand immer in dem zuletzt erweiterten, jüngsten und am meisten elastischen Teil des Organes, d. h. eben in dessen Spitze, zu finden ist. In ähnlicher Weise läßt sich das Flächenwachstum darauf zurückführen, daß ein Meristem längs eines linear ausgestreckten Teils mechanisch schwächer ist als sonstwo.

So einfach, wie hier angedeutet, stellt sich die Ausbildung des Pflanzenkörpers nur unter der Bedingung dar, daß die wachsende Substanz selbst, das Protoplasma, überall gleichförmig beschaffen ist und demzufolge die morphologische Gestaltung nicht beeinflußt. Streng homogen kann das Protoplasma nie sein, da es ohne eine gewisse Struktur seine Lebensfunktionen nicht ausüben kann; und eine überall homogene Mischung stellt es höchstens in niedrigen Lebewesen von sehr einfachem morphologischen Bau dar. Bei höheren Pflanzenformen dagegen muß auf eine ausgeprägte chemische Differenzierung in verschiedenen Teilen des Protoplasmas geschlossen werden, und diese soll durch eine heterogene Schaumstruktur des Plasmas, d. h. seine Aufteilung in unzählige, durch mehr oder weniger semipermeable Membranen begrenzte, kleine Kämmerchen oder Bläschen erzielt werden, wie F. Hofmeister ausführlicher entwickelt hat (Die chemische Organisation der Zelle, Braunschweig 1901). Bütschlis Hypothese über

die Waben- oder Schaumstruktur des Protoplasmas nimmt indessen Degen nur mit der Einschränkung an, daß diese Struktur eine pathologische Erscheinung sei (Bot. Ztg. 63).

Einzelne Kämmerchen schwellen später stärker auf als die übrigen und werden zu Vakuolen, andere schrumpfen wohl gelegentlich vollständig zusammen, und so kann bald der feste, bald der flüssige Zustand überwiegen. Über das Protoplasma als chemisches System von koexistierenden flüssigen und festen Phasen und über die Theorie der Plasmabewegung siehe P. Jensen (Merkel und Bonnets Anatom. Hefte 27 [1905]).

Sind nun die Waben eines wachstumsfähigen Protoplasmas in bezug auf die protoplasmatischen Wände oder auf die Natur und Menge der gelösten Inhaltsstoffe nicht alle gleich, so wird auch die chemische Tätigkeit, sowie die davon bedingte ausdehnende Kraft in verschiedenen Punkten verschieden ausfallen, und es findet eine Zellen-, bzw. Gewebedifferenzierung statt, welche also in letzter Linie ihren Grund in einer chemischen Heterogenität des meristematischen Plasmas hat. Es ist natürlich, daß sekundäre Wirkungen, wie die Eigenschaften der Nachbarzellen, der mehr oder weniger erleichterte Ersatz der verbrauchten Baustoffe von außen usw., mit einem Wort die mannigfaltigen Korrelationserscheinungen, die morphologische Differenzierung noch weiter schärfen können; in den pflanzenphysiologischen Lehrbüchern findet man diese Beziehungen gebührend berücksichtigt.

Zwingende Gründe, eine Kammerstruktur des Protoplasmas zur Erklärung seiner mannigfaltigen chemischen Tätigkeit anzunehmen, bestehen jedoch meines Erachtens nicht.

Offenbar hat der Zellkern große Bedeutung für das Wachstum. Seine Teilung geht ja der Zellenteilung voraus, und die Ausbildung der übrigen Zellenbestandteile wird von dem Kern reguliert (die „Kernplasmarelation"). Wir können uns dieses Abhängigkeitsverhältnis in der Weise verständlich machen, daß das Cytoplasma und die Zellwände Reaktionsprodukte der chemischen Umsetzungen von Kernproteïden sind. Da Nucleïne Kohlehydratkomponenten (Pentosen) enthalten, ist es nicht unwahrscheinlich, daß sie zur Membranbildung direkt beitragen. Gerassimow (Flora 94) hat die Bedeutung des Kerns für das Dickenwachstum von *Spirogyra*-Zellen dargetan. Es kann in diesem Zusammenhang noch an die Unentbehrlichkeit der Phosphorsäure, namentlich für solche höhere und „schwierige" Kondensationen, wie sie die Blüten- und Fruchtbildung verlangt, erinnert werden. Vor allem kommt es auf ein kräftiges Regenerationsvermögen und eine starke chemische Reaktionsfähigkeit der phosphorhaltigen Kernsubstanzen an, da von denselben alle übrigen Neubildungen im Pflanzenkörper abhängig sind. Direkte wachstumsbefördernde Wirkungen osmotischer Art üben dagegen Phosphate jedenfalls in weit geringerem Maße aus, als die Nitrate, welch letztere man bekanntlich in der Praxis darreicht, um eine üppige vegetative Entwickelung zu erzielen. Die Phosphorsäure

hat nämlich eine große Neigung zur Komplexbildung mit organischen Molekülen (S. 147).

Es kann sonderbar erscheinen, daß so leicht diffusible Stoffe, wie Nitrate, in der lebenden Zelle aufgespeichert werden können (S. 145). Um diese Tatsache verständlich zu machen, kann man sie als Resultat einer Verteilung zwischen zwei Medien auffassen (Teil II, S. 13). Löslichkeitsdifferenzen können davon herrühren, daß der zu verteilende Stoff mehr oder weniger feste Verbindungen, sei es durch Adsorption, sei es auf chemischem Wege, in einem oder beiden Medien eingeht. Salpeter wird z. B. vielleicht durch kolloide Zellenbestandteile adsorbiert oder setzt sich mit Proteïnmolekülen in noch unbekannter Weise um. Ähnliche Erwägungen muß man wohl zur Erklärung der Tatsache heranziehen, daß verschiedene Konzentrationen eines und desselben Salzes innerhalb und außerhalb des Protoplasmaschlauches in osmotischem Gleichgewicht miteinander stehen können (Nathansohn, Jb. wiss. Bot. 38, 39, 40). Namentlich der Umstand, daß sich dieses Gleichgewicht von beiden Seiten einstellt, deutet darauf hin, daß wir es mit einem Falle von Verteilung zu tun haben. Vielleicht ist die Diffusion durch lebendes Protoplasma nie eine rein physikalische Erscheinung, sondern immer mit chemischen Umsetzungen verbunden.

Das Flächenwachstum der Zelle betrachten wir nach dem früher Gesagten als das Resultat zweier Ursachen, nämlich in erster Linie der passiven Ausdehnung des Protoplasten und seiner Zellwand durch osmotische und Schwelldrucke, in zweiter Linie dann als das Resultat der chemisch synthetischen Arbeit des Protoplasmas, welche die Vergrößerung fixiert. Diese chemische Aktivität des Protoplasmas muß in hohem Grade einerseits von seiner eigenen Zusammensetzung abhängig sein, und diese letztere kennen wir äußerst unvollständig, andererseits von den äußeren Faktoren, welche Reaktionsgeschwindigkeiten nach bekannten Gesetzen beeinflussen, wie Licht und Temperatur, die Konzentration des Sauerstoffs, der Baumaterialien usw. (vgl. Teil II). Das Wachstum steht nun tatsächlich in ähnlichen Beziehungen zu den genannten Faktoren, wie chemische Reaktionen im allgemeinen. Je nach seinem eigenen Zustande und den herrschenden äußeren Bedingungen muß also das Protoplasma sehr ungleich befähigt sein, eine gegebene Saftspannung im Interesse des Wachstums auszunutzen. Eine Proportionalität zwischen Wachstum und Turgor ist mit anderen Worten nicht zu erwarten.

Die obige Darstellung des Wachstumsvorganges ist unseres Erachtens mit keiner bekannten Tatsache unvereinbar. Indessen hat man zuweilen an einen solchen Gegensatz glauben wollen, und es seien ein paar umstrittene Fälle erwähnt. Gewisse Fortpflanzungszellen zeigen eine merkliche Ausbildung insofern, als die Zellwand nicht wie üblich der Außenschicht des Protoplasmaschlauches dicht anliegt, sondern von diesem durch eine Flüssigkeitsschicht getrennt ist. Im Makrospor von *Selaginella* ist das junge Mesosporium beiderseits von einer eiweiß-

haltigen Flüssigkeit umgeben (Fitting). Hieraus scheint Jost (Vorles., S. 309) zu schließen, daß das Mesosporium ohne Mitwirkung einer durch osmotische Druckdifferenzen hervorgerufenen Ausdehnung wächst. Uns scheint im Gegenteil kein Grund vorzuliegen, denselben osmotischen Druck auf beiden Seiten des Mesosporiums anzunehmen, vielmehr ist ein größerer Druck in der inneren Flüssigkeit zu erwarten; dieselbe steht ja in direkter Verbindung mit dem Protoplasma, und ein Teil des gelösten Baumaterials wird ja zur Vergrößerung des Mesosporiums verbraucht, ehe die äußere Flüssigkeit erreicht wird. Dieser Fall lehrt uns also nicht, daß ein Wachstum ohne Mitwirkung von passiven Dehnungen möglich ist.

Gegen die mechanische Auffassung von der Notwendigkeit einer passiven Dehnung ist weiter geltend gemacht worden, daß der osmotische Druck in wachsenden Zellen meist bedeutend niedriger ist als die Spannkraft, welche erforderlich ist, um die Elastizitätsgrenze der Membrane zu überschreiten (Pfeffer). Indessen läßt sich zeigen, daß die Kohäsion zwischen den Partikelchen einer gespannten Membran durch Einlagerung neuer Teilchen innerhalb der Grenzen des Wirkungsgebietes molekularer Kräfte wesentlich verändert werden kann und muß. Während des Zuwachses wird also die Elastizitätsgrenze der Membran kontinuierlich verschoben.

Unter den äußeren Faktoren, welche das Wachstum beeinflussen, ist besonders das Licht bemerkenswert, weil es wachstumsverzögernd wirkt. Daß das Wachstum am Licht unter sonst gleichen Verhältnissen langsamer fortschreitet als im Dunkeln kommt durch eine Verminderung der streckenden, dehnenden Kräfte zustande, über deren Ursache man bisher nicht im klaren war. Es scheint uns indessen außer Zweifel gestellt, daß die Pflanzenteile deshalb am Licht langsamer wachsen als im Dunkeln, weil die protoplasmatischen Synthesen im Licht lebhafter sind. Wie S. 208 gezeigt wurde, wird die Eiweißbildung durch Belichtung stark beschleunigt. Es ist auch nicht unwahrscheinlich, daß das Licht ähnliche Wirkungen auf andere Synthesen, z. B. auf die Kondensation von Membranstoffen, ausübt, obwohl nichts Sicheres darüber bekannt ist. Anscheinend wird die natürliche Harz- und Terpensynthese durch Licht befördert (S. 227).

Wenn wir nun unser oben entwickeltes Schema des Wachstumsmechanismus anwenden, so finden wir, daß eine Steigerung der Kondensationen unter im übrigen unveränderten Verhältnissen ein schnelleres Herabsetzen des Saftdruckes veranlaßt. Zu dieser Wirkung addiert sich noch der größere mechanische Widerstand gegen Dehnungen, welchen die vermehrten, unlöslichen Produkte der Synthese leisten, und aus doppeltem Grunde wird somit die Streckung geringer.

Durch Wärme wird das Wachstum, wie die tägliche Erfahrung lehrt, sehr begünstigt. Dies beruht zunächst auf der Steigerung aller beteiligten Reaktionsgeschwindigkeiten. Ferner werden die meisten hydrolytischen Gleichgewichte, allerdings nur sehr wenig, im Sinne

steigender Kondensation verschoben. Es müssen also niedrige Temperaturen den Neubildungen in höherem Grade entgegenwirken als der Streckung von morphologisch schon differenzierten Teilen, denn die Streckung eines Organes ist anfangs durch das Überwiegen der spaltenden Vorgänge über die aufbauenden bedingt. Zur Streckung sind ferner keine Nucleïnsynthesen nötig, wie zu Neubildungen. Wiederum bestätigt die Erfahrung diese rein theoretischen Schlüsse, indem schon Sachs empirisch die bei Wärmemangel bevorzugte Lage einer fertig angelegten, nur der Streckung bedürftigen Knospe gegenüber einer weniger differenzierten feststellte.

Es läßt sich also nach physikalisch-chemischen Grundsätzen verständlich machen, warum die alpine Flora und die ersten Frühlingsgewächse größtenteils aus Bautypen bestehen, deren Winterknospen eine sehr hohe Ausbildung erreicht haben und den fertigen Sproß durch eine Verlängerung von bereits in der Knospe angelegten Teilen geben. Diese Typen sind durch eine natürliche Zuchtwahl geschaffen, indem sich bei der phylogenetischen Entwickelung solche Formen bei geringer Wärmezufuhr am besten erhalten konnten, deren ruhende Knospen ihre Differenzierung am weitesten getrieben hatten. Direkt läßt sich beobachten, wie die periodische Entwickelung der alpinen Vegetation durch Wärmemangel um so weniger verzögert wird, je höher entwickelt die Winterknospen sind (A. Cleve, Bih. Svenska Vet. Akad. **26**, III, 75, 80, 81). Dieses Beispiel ist lehrreich, weil es zeigt, daß entwickelungsgeschichtliche Probleme einer physikalisch-chemischen Analyse zugänglich sein können.

Die charakteristische Ausbildung etiolierter Pflanzenteile muß im wesentlichen auf Rechnung der geringen Intensität der synthetischen Vorgänge und der eben dadurch entstehenden Steigerung der Streckung geschrieben werden. Die aufbauenden Vorgänge stehen infolge des Lichtmangels gegen die spaltenden so weit zurück, daß osmotisch wirksame Kristalloide, namentlich Asparagin, oft stark angehäuft werden. Zum direkten Einfluß des Dunkels kommt noch bei vielen grünen Pflanzen ein Mangel an nötigen Baustoffen, und zwar ein Kohlehydrathunger, verursacht durch ausgebliebene Kohlensäureassimilation (siehe S. 199). Vgl. ferner S. 265.

Die große Periode des Wachstums. Ruheperioden.

Es ist oben erwähnt worden, daß eine gesteigerte Wasserzufuhr im allgemeinen den ruhenden Zellen den Anstoß zur weiteren, mit Wachstum verbundenen Entwickelung gibt. Zuerst finden hydrolytische Spaltungen (Inversionen) statt, welche mit Synthesen in Wechselwirkung stehen, nachdem eine Translokation der Spaltprodukte durch Diffusion oder sogar nur durch Vergrößerung des Saftraumes stattgefunden hat. Das Wachstum einer jungen Zelle zeigt dann in der Regel zwei Phasen, welche durch Selbstregulation aufeinander folgen. Die erste oder die Streckungsphase weist eine Zunahme von gelösten, osmotisch wirksamen

Zellenbestandteilen auf, die zweite ist durch den Aufbau des gelösten Materials zu großen, unlöslichen oder kolloid gelösten Molekülen charakterisiert. Immerhin sind Spaltungen oder Synthesen nie allein herrschend, sondern stets hat man es mit Differenzen zwischen den in beiden Richtungen gleichzeitig verlaufenden Vorgängen zu tun. Während der Streckungsphase führt die Zelle Synthesen durch, wenn nicht immer von Nucleïnen und Proteïnen, so doch von höheren Kohlehydraten (Membransubstanzen), welche die Ausdehnung fixieren; und in Perioden des Dickenwachstums oder von anderen Kondensationen vollziehen sich hydrolytische Spaltungen ebenso ununterbrochen. Durch künstliche Verhinderung der Kondensationen, z. B. mittels Chloroform (vgl. S. 236), lassen sich Spaltungen in allen Stadien nachweisen.

Wie für die einzelne Zelle, so gestaltet sich der Entwickelungsverlauf für ganze Organe und Organismen. Die Länge der Perioden wechselt beträchtlich, von weniger als ein Jahr bis zur ganzen Lebensdauer perennierender Pflanzen.

In einer Menge von Fällen folgen neue Kreisläufe von Streckungs- und Kondensationsperioden ununterbrochen aufeinander, wenn die äußeren Bedingungen dafür günstig sind. In vielen anderen Fällen gelingt es indessen bekanntlich nicht, einen neuen Entwickelungscyklus sofort nach der (scheinbaren) Beendigung eines vorhergehenden einzuleiten. Die Streckungsperiode läßt sich dann nicht unmittelbar nach der Fertigbildung der hochkondensierten Vorräte auslösen, obwohl das betreffende Organ — ein Same, eine Speicherungswurzel od. dgl. — völlig reif erscheint. Eine je nach der Art kürzere oder längere Ruhezeit muß zuerst durchgemacht werden, und demnach müssen wir annehmen, daß sich während der Ruhe gewisse entscheidende Veränderungen vollziehen, obwohl sich dieselben äußerlich nicht wahrnehmen lassen. Daß aber innere, chemische Umsetzungen auch während der Ruhezeit nicht vollständig aufhören, zeigt sich am besten an dem oft spontanen Austreiben ruhender Zwiebeln, Speicherwurzeln usw., welches nach einer gewissen Zeit auch ohne Zufuhr von Wasser eintritt.

Um das Problem der Nachreife, wie die physiologischen Veränderungen während der notwendigen Ruheperiode genannt werden, einmal lösen zu können, müssen wir die verschiedenartigen, gleichzeitig verlaufenden chemischen Vorgänge im ruhenden Organ genau unterscheiden, sie also in erster Linie kennen lernen. Diese Vorgänge sind dreierlei Art und reagieren in sehr verschiedener Weise auf äußere Faktoren.

1. Die Gleichgewichtslage hydrolytischer Spaltungen (Inversionen) ist von der Temperatur fast unabhängig. 2. Die Geschwindigkeit der aufbauenden Protoplasmatätigkeit nimmt mit steigender Temperatur erst stark zu. Weitere Temperatursteigerungen (etwa über 40°) hemmen wiederum die Synthesen und bringen sie zuletzt zum Aufhören. 3. Die Atmungs-(Dissimilations-)vorgänge nehmen auch mit der Temperatur stark zu, sind aber gegen hohe Temperaturen weit weniger empfindlich als die Synthesen.

Will man die Selbstregulation der großen Wachstumsperiode, wie die Entwickelung von einem Ruhestadium bis zum nächsten auch genannt wird, von physikalisch-chemischem Gesichtspunkte verfolgen, so empfiehlt es sich, ein Beispiel zu wählen, wo der Eingriff von äußeren Faktoren möglichst ausgeschlossen ist, etwa eine in einem dunklen Keller aufbewahrte Kartoffelknolle. Im Frühling treiben die „Augen" der Knolle aus und geben meterlange, etiolierte, schuppentragende Stengel, welche zuletzt aufhören, selbst weiter zu wachsen; nun entstehen dagegen neue kleinere Kartoffelknöllchen in den Blattachsen der Langtriebe. In diesen Knöllchen wird die Reservenahrung der Mutterknolle nach ihrer Auflösung und Translokation wieder regeneriert, mit Ausnahme des zur Atmung und zur Ausbildung der gestreckten Triebe verbrauchten Anteiles. Die fertigen Tochterknöllchen ruhen nun bis zum nächsten Frühling und können dann den ganzen Prozeß wiederholen usw., bis alles Material aufgebraucht ist. Diesen Entwickelungscyklus von Knöllchen zu Knöllchen macht die Kartoffelpflanze durch ohne Zufuhr, sei es von organischen oder von anorganischen Nährstoffen, sei es von Wasser und ohne Neubildung von organischem Material durch Assimilation, sowie ohne die Mitwirkung des Lichtes. Die Zusammensetzung der Atmosphäre ist ferner so gut wie konstant. Nur die Temperatur steigt etwas im Frühling, wenn dies nicht durch besondere Maßnahmen verhütet wird. An sich kann aber diese Temperatursteigerung für das Treiben nicht entscheidend sein, da sie im Herbst wirkungslos ist; nur beschleunigt sie naturgemäß die Wachstumsvorgänge, welche an einem bestimmten Zeitpunkte stattfinden können.

Das spontane Austreiben von Kartoffeln und anderen Speicherungsorganen am Ende der Ruheperiode kann nur durch eine Zunahme des inneren osmotischen Druckes während der Ruhe verursacht sein. Trotz des stetig, wenn auch langsam fortschreitenden Austrocknens steigert sich also der Gehalt an Hydrolyseprodukten. Dieses Resultat wird gewiß dadurch erreicht, daß die Stoffkondensationen in anscheinend reifen, aber noch nicht keimfähigen Kartoffeln einige Zeitlang mit stetig abnehmender Intensität fortgehen. Endlich wird ein Punkt erreicht — und dieser Punkt bestimmt die Länge der Ruheperiode —, wo die aufbauenden Vorgänge nicht mehr den gleichzeitig ungestört fortgehenden Spaltungen das Gleichgewicht halten; das ruhende Organ ist dann physiologisch reif, weil die chemischen Umsetzungen in seinem Innern im großen Ganzen ihren Charakter gewechselt haben. Von diesem Puukte an beginnt das Organ tatsächlich zu treiben, falls die dazu nötige Wassermenge vorhanden ist, wie in Zwiebeln, Knollen und Wurzeln, welche nebst den eigentlichen Nährstoffen auch Wasser aufspeichern. Es gibt bekanntlich Zwiebeln, welche selbst in trockner Zimmerluft auswachsen. Samen enthalten dagegen zu wenig Wasser, um ohne eine besondere Wasserzufuhr keimen zu können.

Solange die Kondensationen im Innern von Samen und Knollen noch vorwalten, gelingt es nicht, ein Treiben durch noch so günstige

Wachstumsbedingungen hervorzurufen. Die Erfahrung lehrt, daß feuchte Wärme vielmehr einen entwickelungshemmenden Einfluß auf physiologisch unreife Organe ausübt; sofern dieselben nicht ins Faulen geraten, verzögert sich die Reife bisweilen beträchtlich. Man kann das Gesagte auch so ausdrücken: Der Überschuß der Kondensationsbeschleunigungen durch Temperatursteigerung über die zugleich eintretende Beschleunigung der Hydrolyse (vgl. S. 247) in diesem Stadium genügt selbst bei voller Sättigung des Organs mit Wasser, um die Zunahme der hydrolytischen Spaltprodukte aufzuheben.

Mehrere von den Biologen zwecks Verkürzung der natürlichen Ruheperioden ausgeführten Eingriffe hemmen tatsächlich die vitalen Synthesen oder heben sie ganz auf. In dieser Richtung wirken die Methoden der starken Abkühlung und der Äther-, bzw. Chloroformnarkose (vgl. W. Johannsen, Danske Vid. Selsk. 1897; Behrens, Augustenberg 1907).

Auf den Grund des Problems sind wir damit jedoch nicht gelangt; es bleibt übrig, ausfindig zu machen, welcher Art die während der Nachreife stattfindenden Umsetzungen sind, welche das synthetisch kondensierende Reaktionsvermögen derart abschwächen, daß nunmehr feuchte Wärme eine Keimung auslöst. Eine gewisse Austrocknung führt die Ruhezeit immer herbei; absolut gemessen ist sie recht gering, und bei verschiedenen Pflanzen ist der zurückbleibende Wassergehalt von sehr verschiedener Größe. Ob die Wasserabnahme dennoch eine Rolle für das Zurückdringen der vitalen Synthesen spielt, ist schwer zu entscheiden. Immerhin ist es möglich, daß sie trotz ihres geringen Betrages genügt, das protoplasmatische Medium in einen Zustand der Starre zu versetzen, welcher die Synthesen ausschließt, etwa dadurch, daß die Löslichkeit irgend einer Reaktionskomponente zu gering wird. Das Aufheben der Kondensationen durch Kälte könnte in ähnlichen Verhältnissen seinen Grund haben, indem das reaktionsvermittelnde Eiweiß z. B von Hydrosol in Hydrogel übergeht. Bei höheren Temperaturen, wenn das Eiweiß sich der Gerinnung nähert, finden wir dieselbe Abschwächung der vitalen Kondensationen wieder. Die reinen Hydrolysen, welche im wässerigen Medium verlaufen, können eine gleiche Empfindlichkeit gegen Einflüsse, welche den physikalisch-chemischen Zustand des kolloiden Eiweißes ändern, nicht aufweisen.

Von großem Interesse für diese Erwägungen ist nun, daß nicht nur Eintrocknen und gute Abkühlung, sondern auch eine Erwärmung auf hohe Temperaturen (bei guter Lüftung) zur Abkürzung der Ruhe erfolgreich benutzt worden ist (bei Kartoffeln, B. Schmid, Bot. Ber. 19).

Alles in allem dürfte die Bedingung der Treibfähigkeit sein, daß die in wässeriger Lösung stattfindenden Inversionen gegenüber den im protoplasmatischen Medium verlaufenden Reversionen einen gewissen Vorsprung erreicht haben dadurch, daß der Sitz der letzteren, das Protoplasma aus irgend einer Ursache

in den Zustand der chemischen Inaktivität versetzt worden ist („Kältestarre, Trockenstarre, Wärmestarre", Narkose, vgl. S. 237).

Die große Periode des Wachstums (J. Sachs) zeigt z. B. an einem treibenden Schößling folgenden allgemeinen Verlauf. Die Zuwachsgeschwindigkeit oder Längenzunahme in der Zeiteinheit steigt anfangs langsam, später immer schneller; dann wird sie einige Zeit konstant und fängt schließlich an, langsam gegen Null abzunehmen. Die Kurve der Wachstumsintensität wird einerseits durch die Größe der Wachstumszone bestimmt, andererseits durch deren Saftspannung. Die Wasserzufuhr zum sogenannten Vegetationspunkt, richtiger zur Vegetationszone vermittelt (bei höheren Gewächsen) die Leitungsbahnen der Gefäßbündel (das Hadrom) und in den jüngsten, noch unentwickelten Gefäßenden die osmotische Diffusion. Offenbar wird sie in dem Maße erschwert, wie der Abstand der Wachstumszone von der Wasserquelle eben durch den Zuwachs zunimmt. Die Saftspannung im Vegetationspunkt nimmt auch deshalb mit der Zeit ab, weil die Transpiration, z. B. eines jungen Baumtriebes, während der ganzen Entwickelungsdauer zunimmt.

Was die Länge der Wachstumszone betrifft, so ist vorauszusehen, daß sie einige Zeitlang zunimmt, um dann konstant zu werden. Wie das ganze Organ hat nämlich jede Zelle eine allgemeine Wachstumsperiode. Die wachsenden Meristeme können deshalb nicht unbegrenzt ausgedehnt werden; in ihren jüngsten Teilen finden die Neubildungen statt, die schon etwas älteren sind im Strecken begriffen, und die noch älteren gehen allmählich in ruhende Gewebe über.

Wäre nun die wachsende Zone in bezug auf ihre Ausdehnung, Saftspannung und Versorgung mit Nährstoffen unveränderlich, so würde die Wachstumsgeschwindigkeit konstant sein, statt der Kurve der großen Periode zu folgen. Wären dagegen die Saftspannung und Nährstoffzufuhr konstant, jeder fertige Teil aber unveränderlich wachstumsfähig, so müßte die Wachstumsgeschwindigkeit nach einer exponentiellen Kurve zunehmen. Nehmen wir z. B. an, daß jedes Teilchen eines Organes in einem Tage auf das Doppelte verlängert wird, so gilt dasselbe auch für das ganze Organ. Nach einem Tage ist dieses also zweimal, nach zwei Tagen viermal, nach drei Tagen achtmal so groß wie anfangs usw.

Eine empirische Kurve für die große Wachstumsperiode kann nach Sachs' Messungen der täglichen Längenzunahme der Hauptwurzel von *Vicia faba* konstruiert werden. Unter den direkt gemessenen Werten sind einige Zahlen aufgeführt, welche unter der Voraussetzung berechnet worden sind, daß die wachsende Zone in $^2/_3$ Tag verdoppelt wird und dabei ihr Wachsvermögen unverändert beibehält.

Länge (in Millimetern)

nach Tagen . . .	0	1	2	3	4	5	6	7	8	Tage
Gefunden (Sachs) .	1	2,8	6,5	23,5	40,0	57,0	71,5	78,5	78,5	mm
Berechnet	1	3	8	24	64	—	—	—	—	mm

Bis am dritten Tage ist die Übereinstimmung zwischen beiden Reihen auffallend gut, d. h. im ersten Teil der Wachstumsperiode

verlängert sich ein gleichförmig und unter möglichst konstanten Bedingungen wachsendes Organ tatsächlich nach einer logarithmischen Kurve. Solange die Kurve diese Form hat, entspricht sie dem Verhalten eines noch überall meristematischen Organes. Vom dritten Tage an wird die empirische Kurve während einiger Tage fast geradlinig, wie zu erwarten, wenn eine meristematische Zone ihre definitive Länge erreicht hat und konstant arbeitet. Diese Konstanz kann jedoch nicht lange obwalten, da das Meristem allmählich selbst in das Ruhestadium übergeht; die Kurve sinkt dann rasch zur Parallelität mit der Achse.

In der ersten Periode des Wachstums gilt also mit ziemlicher Genauigkeit die Gleichung

$$dx : dt = k_1 x,$$

wo x die Länge des wachsenden Pflanzenteils bedeutet, und in jedem Augenblick der großen Periode ist wohl die Zuwachsgeschwindigkeit $(dx : dt)$ proportional der meristematischen Organlänge x und dem Abstand a vom Endzustand:

$$dx : dt = kx\ (a - x).$$

Eine neue interessante Untersuchung über den Zuwachs verdankt man F. B. Robertson (Arch. f. Entwickelungsmechanik 1908). Eine streng wissenschaftliche Analyse der chemischen Vorgänge beim Zuwachs wäre wünschenswert.

In dem Maße, wie die Streckungen gegen Ende der Wachstumsperiode abnehmen, treten die pflanzlichen Synthesen und Kondensationen mehr hervor. Als höchste Stufe der synthetischen Protoplasmawirksamkeit kann man die Blütenbildung oder genereller Sporenbildung im Pflanzenreich betrachten. Wir können hier diese Erscheinung nur kurz besprechen und verweisen im übrigen auf Josts Darstellung (Vorles., S. 427 ff.). Ebensowenig wie dieser Verfasser können wir die Sporenbildung als sichtbares Resultat des Auftretens von besonderen, mit physiologisch spezifischen Eigenschaften begabten sog. „blütenbildenden Stoffen“ (Sachs) auffassen. Vielmehr dürfte die Sporenbildung durch die Aktivierung eines gewissen hochgradigen Aufbauvermögens bedingt sein, welches allem Protoplasma potentiell innewohnt und je nach der spezifischen Zusammensetzung pflanzlicher Protoplasmen spezifische Verschiedenheiten aufweist. Da die betreffenden Reaktionen in bezug auf äußere Bedingungen und die Beschaffenheit des Mediums recht fördernd sind, kommen sie im Lebensverlauf eines Individuums nicht immer zum Vorschein. Als Stütze dieser Auffassung sind die Untersuchungen Klebs' von großer Bedeutung (Biol. Zbl. 24; Abh. naturf. Ges. Halle 25), da sie beweisen, daß die Blüten-, bzw. Sporenbildung keinen festen Platz im Entwickelungscyklus der Pflanzen einnehmen, sondern durch bestimmte äußere Versuchsbedingungen nach Wunsch hervorgerufen oder unterdrückt werden können.

Man hat gefunden, daß die Erscheinung des Blühens gerade durch solche Mittel befördert und oft erst ermöglicht wird, welche die vitalen

Kondensationen begünstigen, nämlich durch Licht, durch eine nicht zu niedrige, mit der Art jedoch stark wechselnde Temperatur, durch eine ziemlich knappe Wasserversorgung samt Reichtum an organischen Nährstoffen (H. Fischer, Flora 94), namentlich Zucker (O. Loew, Flora 94). Wasserpflanzen bilden gern ihre Blütenteile oberhalb der Wasserfläche aus. Eine Konzentration der Materie in rein vegetativen Bildungen, wie Knollen, Bulbillen usw., stellt offenbar geringere Ansprüche an die erwähnten Faktoren, und vertritt demnach oft die Blütenbildung in feuchten und kalten Klimaten, wie in den arktischen Gegenden. Auch sehr hohe Temperaturen sind dem Blühen ungünstig; in den Tropen sind unsere Bäume nicht selten rein vegetativ, vielleicht infolge einer Art von „Wärmestarre" des aufbauenden Protoplasmas (vgl. S. 250). Eine reichliche Zufuhr von anorganischen Nährstoffen, namentlich Nitraten, also ein stark gedüngter Erdboden, wirken nachteilig auf das Blühungsvermögen, wohl dadurch, daß gelöste Salze die Saftspannung erhöhen und wasseranziehend wirken. Größere Wassergehalte wirken, wie immer, den Kondensationen entgegen.

Die Orientierung der Moleküle im lebenden Protoplasma.

Seitens der Mineralogen ist schon längst hervorgehoben worden, daß der Zuwachs lebender Organismen große Analogien mit dem Wachstum von Kristallen darbietet. Die Biologen haben indes diesen Hinweisen keine besondere Aufmerksamkeit gewidmet, wohl wegen der in die Augen springenden Verschiedenheiten zwischen einem festen Kristall von regelmäßiger Form und den mehr oder weniger formwechselnden, niederen Organismen.

Durch die Forschungen der letzten Jahre ist aber die anscheinende Kluft zwischen dem Bau der leblosen und der lebenden Materie wesentlich verringert worden, und zwar vor allem durch die Untersuchungen Lehmanns über flüssige Kristalle, welchen sich die Arbeiten Vorländers und Schencks anschlossen. Gewisse flüssige Stoffe nehmen Kristallform an, wenn man sie in andere Flüssigkeiten eintropft und frei herumschweben läßt. Unter dem Polarisationsmikroskop zeigen sich diese flüssigen Kristalle im Besitz der charakteristischen optischen Eigenschaften der Kristalle, wie z. B. der Doppelbrechung. Sie stellen auch nach jeder Störung ihrer Kristallform dieselbe sofort wieder her. Außer den erwähnten „flüssigen Kristallen", also denjenigen Stoffen, welche, von der Einwirkung äußerer deformierender Kräfte befreit, eine andere Gestalt als die der Kugel annehmen, kennt man „kristallinische Flüssigkeiten", welche, in einem flüssigen Medium suspendiert, zwar Kugelgestalt annehmen, aber sich optisch anisotrop erweisen. Der Einwand, daß die ganze Erscheinung auf Verunreinigungen beruhe, hat sich als unberechtigt erwiesen.

Das Studium der flüssigen Kristalle ist offenbar von größtem Interesse für die Biologen, und es sei deshalb hier auf die zusammenfassende

Darstellung der hierher gehörenden Erscheinungen verwiesen, welche Lehmann gegeben hat (Leipzig 1907). Aus derselben sei folgendes angeführt (S. 53):

Höchst auffallend verhält sich der Paraoxyzimtsäureäthylester von Vorländer, dessen Myelinformen Lehmann als scheinbar lebende Kristalle bezeichnete. „Normal wären die fließenden Kristalle", schreibt Lehmann „hemimorphe Pyramiden. Scheiden sie sich bei etwas niedrigerer Temperatur (also aus minder konzentrierter Lösung) aus, so scheinen sie etwas Lösungsmittel aufzunehmen und hierdurch leichtflüssiger zu werden. Gleichzeitig wird die Anisotropie bezüglich der inneren Reibung geringer, die Form nähert sich der Kugelform (Fig. 5), doch bleibt an der der Basis der hemimorphen Pyramide entsprechenden Stelle eine Abplattung, von deren Mitte sich eine

Fig. 5.

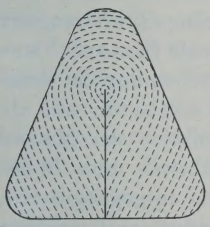


Fig. 6.

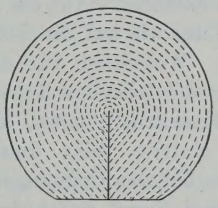
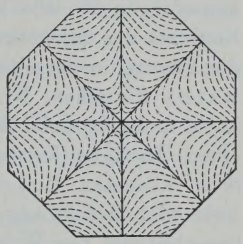
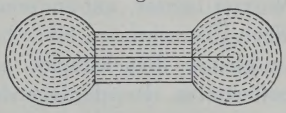


Fig. 7.



eigentümliche Schliere gegen das Kugelzentrum hinzieht, wohl bedingt durch konische Anordnung der Moleküle um die durch den feinen Strich dargestellte isotrope Flüssigkeit (Fig. 6). Zwei solche Kugeln, in übereinstimmender Stellung kopuliert, geben einen einheitlichen Tropfen; bei abweichender Stellung resultiert ein Tropfen mit zwei Abplattungen [oder mehr, wenn mehr als zwei Tropfen zusammenfließen (Fig. 7)]; treffen sich aber die beiden Komponenten mit den Abplattungsflächen, so bleiben sie einfach aneinander haften, einen Zwilling oder Doppeltropfen bildend, ohne zusammenzufließen. Auch von selbst können solche entstehen; aus der Abplattungsfläche eines Tropfens kann eine Knospe hervorwachsen, die leicht abfällt, wenn sie gleiche Größe erreicht hat, ein Analogon der Vermehrung durch Knospenbildung bei Lebewesen. Der Doppeltropfen kann sich auch zu einem bakterienartigen Stäbchen (Fig. 8) oder zu einem sehr langen, schlangenförmigen Gebilde ausdehnen, er wächst wie Organismen durch eine Art Innenaufnahme."

Fig. 8.



Die oben erwähnten Beobachtungen über flüssige Kristalle konnten bisher in das herrschende kristallographische Lehrgebäude nicht eingepaßt werden. So viel ist aber offenbar, daß eine Orientierung der materiellen Teilchen auch im flüssigen Aggregatzustand möglich ist. Demzufolge hindert auch nichts, eine ähnliche

Orientierung im lebenden Protoplasma und speziell im Zellkern anzunehmen.

Stellen wir nun mit Hilfe der bereits erwähnten wichtigen experimentellen Befunde die Hypothese auf, daß eine solche Orientierung in der pflanzlichen Materie herrscht, so ist damit eine Grundlage gefunden, welche eine Erklärung der biologischen, als Tropismen zusammengefaßten Richtungserscheinungen zuläßt. Es bleibt uns dann weiter übrig, die verschiedenartigen Kräfte zu analysieren, welche bei den Tropismen orientierend wirken.

In physikalisch-chemischer Hinsicht wäre auf diesem interessanten Gebiete viel aufzuklären; nur in aller Kürze können aber einige der Tropismen hier besprochen werden. Zur ausführlicheren Behandlung des Stoffes hofft Verfasser später Gelegenheit zu finden.

Unter **Geotropismus** versteht man orientierende Wachstumsbewegungen, welche lebende Pflanzen oder Pflanzenorgane unter dem Einflusse der Schwerkraft ausführen. Auf die Zentrifugalkraft reagiert die Pflanze in derselben Weise wie auf die Schwerkraft (Knight, Ostwalds Klassiker, Nr. 62). Wesentlich für die Erscheinung ist demnach, daß eine Orientierung der lebenden Substanz, welche wir uns als einen flüssigen Kristall vorstellen können, als Funktion der Masse ihrer kleinsten Einheiten eintritt, seien diese Einheiten nun Moleküle oder Molekülaggregate höherer Ordnungen. Die entgegengesetzte Orientierung von Wurzel und Sproß unter dem Einfluß geotropischer Kräfte ist gewiß schon in der ersten Zelle begründet, man wird annehmen, daß bereits das Keimplasma Proteïnmoleküle mit langen Atomketten enthält, welche sich in eine bestimmte Lage zur Schwerkraft einstellen. Wird die Kette an einem Ende weiter ausgebaut, so geht eine Wurzel hervor, am anderen Ende führt der Ausbau zur Sproßbildung. Nach Überschreiten einer bestimmten Größengrenze zerfällt das Molekül in kleinere Bruchstücke, welche indes die ursprüngliche Orientierung beibehalten. In jeder lebenden Zelle gibt es zweifelsohne protoplasmatische Partikelchen, welche geotropisch beeinflußt sind; werden sie nun aus ihrer geotropischen Gleichgewichtslage abgelenkt, so streben sie in allen Teilen des Individuums diese Lage wieder einzunehmen. Zum sichtbaren Erfolg kann aber dieses Bestreben nur auf solchen Punkten führen, wo nicht eine feste Struktur jede Richtungsänderung unmöglich macht, mit anderen Worten in Vegetationspunkten und Wachstumszonen, sowie Leitpolstern. Der Geotropismus beschränkt sich nie ausschließlich auf einzelne Organe, sondern auf den Organismus im ganzen, er sucht die totale Orientierung des Pflanzenkörpers zu bestimmen.

Bei dieser Auffassung des geotropischen Mechanismus wird es ohne weitere Hypothesen verständlich, daß der sog. geotropische Reiz über längere Strecken fortgeleitet werden kann. Wie bereits gezeigt wurde, kann die geotropische Orientierung nur in meristematischen Pflanzenteilen zum Vorschein kommen, wahrscheinlich indem die Kernteilungen in eine bestimmte Richtung eintreten. Trifft dagegen die

orientierende Kraft einen fertig entwickelten Pflanzenteil, dessen Widerstand sie nicht zu überwinden vermag, so wird sie sich als eine innere Spannung geltend machen. Wie in einem Kristall, wird die Spannung von Molekül zu Molekül fortgeleitet, bis ein Punkt erreicht wird, wo die Pflanzenmaterie ihre Plastizität noch nicht verloren hat; hier kann die Spannung eine Richtungsverschiebung der noch frei drehbaren Partikelchen erzeugen. Einzige Voraussetzung für die Fortpflanzung geotropischer Einflüsse durch lebende Materie ist, daß die daran beteiligten organischen Moleküle nicht nur durch fremde Einflüsse orientiert werden können, sondern auch in dieser Hinsicht sich gegenseitig beeinflussen in derselben Weise, wie in jedem Kristall. Betrachtet man indessen das Protoplasma, wie wir getan haben, als eine flüssig-kristallinische Substanz, so folgt die Abhängigkeit der molekularen Orientierung von den Nachbarmolekülen von selbst; ist es ja gerade diese Abhängigkeit, welche die Ausbildung von Kristallen ermöglicht. Möglicherweise spielen die Plasmodesmen oder feinen Protoplasmaverbindungen zwischen den Zellen eine wesentliche Rolle bei der Fortleitung innerer Spannungen durch vielzellige Organe.

Den Biologen ist übrigens die Annahme, daß Plasmodesmen Reizleitungen vermitteln, nicht fremd; vgl. z. B. M. Koernicke, Bot. Ber. 21, 99; Oliver Bot. Ber. 5.

Heliotropismus. Das Licht beeinflußt nicht nur die Form (S. 246), sondern auch die Richtung der Pflanzen und ihrer Organe. Die letzteren oder heliotropischen Wirkungen können, wie die geotropischen, auf eine Orientierung der kleinsten lebenden Partikelchen zurückgeführt werden, und als richtende Kraft sind in diesem Falle die Lichtstrahlen tätig. Bisher konnte zwar der Heliotropismus nicht in Einklang mit bekannten physikalisch-chemischen Erscheinungen gebracht werden; hierin ist aber keine Stütze für die vitalistische Auffassung zu erblicken, solange die photochemischen Wirkungen so unvollständig bekannt sind wie jetzt. Vor allem liegen die Beziehungen zwischen strahlender und chemischer Energie noch ganz im Dunkeln. In Analogie mit dem van't Hoffschen Satz, daß Wärmezufuhr das Gleichgewicht eines Systemes in solcher Richtung verschiebt, daß die Wärmeabsorption gesteigert wird, kann indessen folgender Satz hergeleitet werden: In jedem lichtempfindlichen System muß eine vermehrte Lichtzufuhr das Gleichgewicht in solcher Richtung ändern, daß die Lichtabsorption größer wird.

Lichtempfindlich, wenigstens in geringem Maße, sind fast alle in Pflanzen vorkommenden Systeme. Besonders sei darauf aufmerksam gemacht, daß obenstehender Satz nicht bloß in bezug auf das rein chemische Gleichgewicht Gültigkeit hat, sondern daß überhaupt die Verteilung eines lichtempfindlichen Stoffes innerhalb der Zelle durch dasselbe Prinzip reguliert wird. Nach diesem Prinzip der größtmöglichen Absorption müssen auch lichtempfindliche Atomgruppen danach streben, eine bestimmte Lage im Verhältnis zu den einfallenden Lichtstrahlen einzunehmen; sie werden demnach die orientierbaren Moleküle, welche nach unserer Annahme im Protoplasma vorhanden sind, zu Richtungsänderungen veranlassen können. Leider besitzen wir, ab-

gesehen von den älteren Angaben von STAHL, SACHS (Flora 1876) und STRASBURGER (Z. f. Naturw. 12) und den Beobachtungen von QUINKE (Ann. d. Physik [4] 7) nur wenige Daten, welche geeignet sein würden, diesen Schluß experimentell zu verifizieren. Auch fehlen eingehendere systematische Versuche über den Einfluß der Lichtstrahlen auf Kristallisationen, andererseits Studien über die Orientierung, welche lichtempfindliche Verbindungen auch außerhalb des Organismus erleiden müssen. (Vgl. EDER, Photochemie, 3. Aufl., S. 123 ff.)

In bezug auf den Lichtdruck fehlen uns die physikalischen Voraussetzungen zu einer theoretischen Verwertung für die Vorgänge im pflanzlichen Organismus. Bis jetzt sind nur die zwei Fälle behandelt, in denen das Licht total reflektiert, bzw. total absorbiert wird. Im letzteren Falle fordert die Theorie einen um die Hälfte geringeren Lichtdruck, als im ersteren. Ganz unaufgeklärt sind dagegen die Druckwirkungen des Lichtes, welches in einen Stoff eindringt. Zu erwarten ist immerhin auch hier, daß ein anisotropes Medium sich in derjenigen Richtung zu orientieren sucht, welche dem Licht erlaubt, mit der größtmöglichen Geschwindigkeit zu passieren. Die uns bekannten Wirkungen des Lichtdruckes sind jedoch so schwach, daß es unsicher ist, ob nachweisliche Richtungsveränderungen lebender Protoplasmateilchen dadurch zustande kommen können. Die Bedeutung des Lichtdruckes für den Heliotropismus ist daher zweifelhaft.

Nicht unerwähnt sei, daß gewisse andere biologische Befunde stark für die angenommene Orientierung des lebenden Stoffes sprechen. Besonders auffallend in dieser Hinsicht sind viele Korrelationserscheinungen, unter welchen wir die Beobachtungen VOECHTINGS auswählen. Ein ausgeschnittenes Stückchen einer Rübenwurzel verwächst leicht und ohne Störungen mit einem anderen Teil desselben Gewebes nur, wenn beide gleich orientiert sind; dreht man dagegen das Stückchen um 180°, so findet eine Verwachsung entweder gar nicht statt, oder nur in Verbindung mit Geschwülsten, zufolge eigentümlicher Krümmungen der Zellen zum Zweck, die natürliche Richtung wieder zu erzielen. Das anscheinend gleichförmig gebaute Stückchen ist somit physiologisch polar, und eine Verschmelzung des Stoffes wird erst dann möglich, wenn die gleichnamigen Pole gegen dieselbe Seite gerichtet sind.

Eine Orientierung der kleinsten materiellen Partikelchen dürfte also mit großer Wahrscheinlichkeit den Geotropismus und den Heliotropismus bedingen. Auch der Galvanotropismus ist eine Orientierungserscheinung; andere Tropismen sind wiederum von der materiellen Orientierung überhaupt unabhängig. Wir wollen unten noch den Galvanotropismus, den Chemotropismus und den Osmotropismus, zugleich mit den entsprechenden Erscheinungen am frei beweglichen Organismus, d. h. Galvanotaxis, Chemotaxis, Osmotaxis, einer kurzen Besprechung unterwerfen.

Der Galvanotropismus ist verhältnismäßig durchsichtig und läßt sich auf bekannte physikalisch-chemische Tatsachen zurückführen. Den orientierenden Einfluß des elektrischen Stromes auf wachsende Organe entdeckte ELFVING (Bot. Ztg. 40), welcher 1882 die grundlegenden Versuche ausführte. Mit ELFVINGS Versuchsanordnung fand dann MÜLLER-HETTLINGEN, daß die Hauptwurzel von *Vicia faba* sich in die Richtung der elektrischen Stromlinien einstellt und ihre Spitze dem negativen Pol zuwendet, während ELFVING je nach den Versuchsbedingungen eine Drehung bald gegen den

einen, bald gegen den anderen Pol beobachten konnte. Ähnliche Phänomene findet man bei niedrigeren Tierorganismen. VERWORN hat z. B. die Wanderung von Infusorien gegen die Pole unter dem Einfluß eines konstanten Stromes studiert (PFLÜGERS Arch. 45, 46). Völlig entsprechende Bewegungen (Galvanotaxis) vollziehen manche Stoffe, welche infolge ihrer feinen Verteilung sich lange Zeit kolloid gelöst oder im Wasser schwebend erhalten können, wie alle Kolloide, Seidenfibern, Cellulose u. a. Man weiß, daß derartige Stoffe dem umgebenden Wasser gegenüber in der Regel eine bestimmte elektrische Ladung annehmen; eine Ladung, welche teils durch die elektrolytische Dissoziation der herumschwebenden Verbindungen selbst, teils durch Dissoziation von adsorbierten Elektrolyten bewirkt wird. Hat nun das feste oder das kolloid gelöste Teilchen auf die eine oder andere Weise eine elektrische Ladung erhalten, so muß es unter dem Einfluß des Stromes gegen denjenigen Pol wandern, dessen Ladung derjenigen des Teilchens entgegengesetzt ist. Nach A. COEHN und W. BARRATT (Zeitschr. allg. Physiol. V, 1905) ergibt sich die Ladung eines lebenden Objektes aus der verschiedenen Durchlässigkeit der lebenden Protoplasmamembranen für die beiden Ionen von Elektrolyten.

Die Orientierung der lebenden Materie unter dem Einfluß des elektrischen Stromes, d. h. die Einrichtung eines bestimmten Organteiles auf eine bestimmte Elektrode, muß eine Folge von verschiedenen Ladungen in verschiedenen Teilen des Organes sein. Ganz wie bei vielen Kolloiden ist das Zeichen der Ladung, also die Bewegungsrichtung, nicht nur von der Beschaffenheit des Organismus selbst abhängig, sondern außerdem von der Gegenwart von gleichzeitig anwesenden Elektrolyten, welche sowohl in dem umgebenden Wasser gelöst, wie am Stoff selbst adsorbiert sein können. Bereits in winzigen Mengen machen sich diese Verunreinigungen geltend, und es ist deshalb nicht auffallend, daß die Versuche, welche ohne Hinsicht auf dieses Verhältnis ausgeführt wurden, bisher zu recht divergierenden Resultaten geführt haben.

Für den Galvanotropismus und für die Galvanotaxis gilt dieselbe Theorie, wie für die Verschiebung von nichtorganisierten Partikelchen durch eine Flüssigkeit mit Hilfe des elektrischen Stromes. QUINCKE stellte für diese Erscheinung folgende Beziehungen fest: Bewegen sich die suspendierten Teilchen in einem Zylinder vom Querschnittt q, ist I die Stromstärke, ε die elektrische Ladung, welche das feste Partikelchen durch Berührung mit der Flüssigkeit angenommen hat, ist ferner $\varkappa$ das spezifische Leitvermögen der Flüssigkeit und K eine Konstante, welche die Beweglichkeit des Partikelchens als Funktion seines Kontaktpotentials, seiner Oberfläche usw. darstellt (analog der Diffusionskonstante, Teil II, S. 13), so ist die Geschwindigkeit V der Partikel:

$$V = K\varepsilon\frac{I}{\varkappa q}.$$

Die Geschwindigkeit muß somit proportional der Stromdichte und umgekehrt proportional dem Leitvermögen sein, und tatsächlich hat G. GASSNER vor kurzem auf rein experimentellem Wege diesen theoretischen Schluß bestätigen können. Die Bewegungsrichtung muß von der Potentialdifferenz abhängen, welche die Partikel gegenüber dem umgebenden Medium annimmt; wird das Teilchen selbst positiv geladen, so bewegt es sich nach dem negativen Pol zu, und umgekehrt. Wenn unter dem Gang des Stromes Elektrolyte in die galvanotropische Zelle eindringen, so kann es zu einem Potentialwechsel kommen, so daß z. B. eine ursprünglich positiv geladene Zelle nunmehr negativ geladen wird und somit die Richtung ändert.

Wie ersichtlich, können sowohl Tropismen, d. h. orientierende Bewegungen, wie Translokationsbewegungen (Taxis) durch dieselben Ursachen veranlaßt werden. Dieses gilt nicht nur für Galvanotropismus bzw. Galvanotaxis, sondern auch für Chemotropismus bzw. Chemotaxis, sowie Osmotropismus und Osmotaxis.

Chemotaxis. Wie bei der Galvanotaxis die treibende Kraft eine Potentialdifferenz ist, so wirken bei der Chemotaxis Konzentrationsdifferenzen bzw. der osmotische Druck. Am einfachsten läßt sich vielleicht die Theorie der chemotaktischen Bewegungen in folgender Weise skizzieren: Löst man einen Stoff A in einer Wassermenge W, so sucht der Stoff sich über das ganze Volumen gleichförmig zu verteilen. Nehmen wir nun an, daß die Wassermasse W in einem Zylinder eingeschlossen ist, dessen eine Bodenfläche aus einem Stoffe B besteht, welcher den Stoff A chemisch bindet, so tritt folgendes ein: Zuerst werden die in der unmittelbaren Nähe von B befindlichen Partikelchen A gebunden, wodurch die Lösung hier verdünnter wird als in den übrigen Teilen. Die Diffusion führt dann neue Partikelchen von A hinzu, damit die ursprüngliche Konzentration wiederhergestellt oder wenigstens die gebildete Konzentrationsdifferenz ausgeglichen wird. Findet eine Bindung von A in dieser Weise an einem Punkte ununterbrochen statt, so setzt sich der Diffusionsstrom stetig fort, und, im ganzen betrachtet, wandert also der Stoff A nach B. Die treibende Kraft ist $dc:dx$, oder die Konzentrationsänderung in der Richtung der Zylinderachse. Bezeichnet ferner q den Zylinderquerschnitt, t die Zeit und K eine Konstante, welche die individuelle Beweglichkeit des Stoffes angibt, so findet man die Menge dA, welche in der Zeit dt den Zylinderquerschnitt passiert, nach der Formel:

$$\frac{dA}{dt} = qK \cdot \frac{dc}{dx}.$$

Die Forschungen der letzten Jahre haben feststellen können, daß auch Kolloide einen bestimmten, wenngleich geringen osmotischen Druck besitzen, der wohl durch kleine Mengen von adsorbierten Elektrolyten hervorgerufen wird. Wenn makroskopische Partikelchen an gelösten Molekülen haften, können die letzteren durch ihre Konzentrationsausgleiche chemotaktische Bewegungen bewirken. Derartige Partikelchen können wohl unter Umständen Spermatozoide, Bakterien oder andere organisierte Bildungen sein; indessen ist die passive Beweglichkeit schon wegen der erheblichen Größe dieser Körper sehr klein. Von Interesse wäre deshalb, zu untersuchen, in welchen Fällen von beobachteter Chemotaxis diese Erklärung ausreicht. In recht vielen Fällen ist wohl eine Mitwirkung der Eigenbewegung des Organismus unentbehrlich.

Außer durch reine Hydrodiffusionsbewegungen können chemotaktische Erscheinungen durch andere Ursachen bedingt werden, und zwar von ähnlicher Art wie die bei Osmotaxis wirksamen. Wir wollen deshalb einen Fall der letzteren zuerst erläutern.

Osmotaxis. Der Einfachheit wegen sei eine osmotaktisch bewegliche Zelle zylindrisch gedacht und besitze zwei für den osmotisch wirksamen Stoff I undurchlässige Bodenmembranen (das Protoplasmahäutchen spielt in Wirklichkeit diese Rolle). Die Zelle befinde sich in einer Lösung des Stoffes I, woselbst ein Konzentrationsgefälle $dI:dx$ vorhanden ist, während in der Zelle selbst überall ein bestimmter osmotischer Druck p herrscht. Dem Konzentrationsgefälle in der umgebenden Lösung zufolge ist nun der Außendruck auf die beiden planen Membranen verschieden, der Innendruck ist aber in beiden Fällen derselbe; es werden dann auch die Differenzen zwischen Innendruck und Außendruck auf die beiden Wände verschieden. Demnach erhalten wir einen Überschuß an osmotischem Druck, welcher die ganze Zelle in der Richtung von der höheren zur niedrigeren Konzentration der umgebenden Lösung drängt.

In anologer Weise kann eine Bewegung in der entgegengesetzten Richtung, d. h. eine positiv osmotaktische Bewegung hergeleitet werden, wenn der Plasmaschlauch ganz oder teilweise permeabel ist und die eindringende Substanz innerhalb der Zelle chemisch verbraucht wird. Die Bewegung ist dann zugleich chemotaktisch. Auf eine ausführliche Diskussion derartiger Fälle muß hier verzichtet werden, obwohl sie in biologischer Hinsicht viel Interesse darbieten würde. Unsere Betrachtungsweise läßt sich nämlich nicht nur auf die Chemotaxis, sondern auch auf rein chemotropische Erscheinungen, z. B. an Pilzmycelien, anwenden.

Literatur: Ein reiches Tatsachenmaterial und anregende theoretische Gesichtspunkte findet man in: VERWORN, Allgemeine Physiologie, 4. Aufl., Jena 1909, und: J. LOEB, Chemische Dynamik der Lebenserscheinungen, Leipzig 1906.

Kap. X. Die chemische Entwickelung einzelner Organe.

Schon früher ist angedeutet worden, daß die Lebensgeschichte und das Ausformen eines beliebigen Pflanzenorgans als Resultat der chemischen Protoplasmatätigkeit betrachtet werden muß, die ihrerseits von den herrschenden Verhältnissen im Medium abhängt. Diese Behauptung wird am besten durch einige Beispiele gestützt, und als solche wollen wir hier die Keimung der Samen, das Weiterwachsen der jungen Pflanzen und das Reifen von fleischigen Früchten von chemischen Gesichtspunkten aus kurz besprechen.

Keimung der Samen und Heranwachsen des Keimlings. Ein Same ist physiologisch reif und also sofort keimfähig, wenn die aufbauenden chemisch-synthetischen Vorgänge in seinem Innern so weit abgeschwächt sind, daß sie den Spaltungen und Dissimilationen nicht mehr die Wage halten (vgl. S. 248). Auf diesem Stadium hat der Same oft bedeutende Mengen an hoch kondensierten Reservenährstoffen

angehäuft, namentlich an Eiweiß, Fett und höheren Kohlehydraten. Mineralstoffe, wie Phosphorsäure und Magnesium, sind ebenfalls in nicht ionisierbarer Form an organische Molekülkomplexe gebunden (S. 148, 153). Damit nun alle diese Verbindungen wieder mobilisiert (dem Stoffwechsel zurückgegeben) werden können, müssen sie, vor allem durch Hydrolyse, in kleinere Moleküle gespalten werden, wozu außer einem spezifisch bestimmten Temperaturintervall noch zwei Bedingungen nötig sind. Einerseits muß die zur Hydrolyse erforderliche Wassermenge vorhanden sein oder zugeführt werden; andererseits ist eine Mitwirkung spaltender Enzyme unerläßlich, wenn die Zersetzung in nicht allzu langsamem Tempo stattfinden soll. Dagegen braucht keine äußere Energie zugeführt zu werden, da diese zu einfacheren Molekülen führenden Reaktionen freiwillig verlaufen.

Nun ist ein quantitatives Vorwalten der Abbauvorgänge gerade für den Eintritt der Keimung maßgebend, und es ist somit verständlich, warum dieselbe allgemein durch eine mechanische Wasseraufnahme — durch Quellung des Samens — eingeleitet wird. (Zum analogen Austreiben von Zwiebeln und Speicherungsstämmen oder -Wurzeln ist eine Wasseraufnahme nicht selten überflüssig, da Wasser in jenen Organen bereits aufgespeichert ist, vgl. S. 248). Ein Tränken der Samengewebe mit Wasser ist nicht nur direkt geeignet, die hydrolytischen Abbaureaktionen nach dem Massenwirkungsgesetz zu fördern, sondern hat noch zugleich eine Bildung der erforderlichen Enzyme zur Folge, indem diese meist erst auf hydrolytischem, wenn auch sonst nicht näher bekanntem Wege aus den Zymogenen der ruhenden Samen frei gemacht werden. Die Zymogene scheinen hierbei allgemein durch bei der Keimung auftretende, gelöste Säuren angegriffen zu werden. Es soll nur an die Sekretionsdiastase der Getreidekörner (Teil II, S. 55) und an die Inulase (Teil II, S. 57) erinnert werden. Auch Lipasen nehmen an Menge unter dem Einfluß der sauren Lösung in keimenden Samen zu (Teil II, S. 53), und proteolytische Enzyme finden sich im Malz, nicht aber in ruhenden Gerstensamen (Weis), ferner nicht in *Lupinus*-Samen, aus welchen sie sich erst durch Säureeinwirkung erhalten lassen (Green, Proc. Roy. Soc. 41, 47, 48).

Streifen wir kurz die chemischen Verbindungen, welche beim natürlichen Abbau der Samennährstoffe entstehen, so ergibt sich in vielerlei Hinsicht eine große Unsicherheit im speziellen, welche schwer zu heben ist, weil sekundäre Umsetzungen und ein partieller Wiederaufbau sehr frühzeitig mit ins Spiel kommen.

Die Eiweißspaltung wurde schon im Kap. VI dieses Teiles besprochen. In betreff der keimenden Samen mag hier hinzugefügt werden, daß der natürliche Abbau unzweifelhaft primär zu denselben Endprodukten führt, wie der künstliche; wenn man dessenungeachtet erhebliche Differenzen in der Zusammensetzung des Aminosäurengemisches in beiden Fällen beobachten kann, wie besonders die Arbeiten von Schulze dargetan haben, so deutet dies auf schnell einsetzende sekun-

däre Veränderungen im keimenden Samen hin, und zwar besonders auf Desamidierungen und Oxydationen. Es ist schon S. 203 gezeigt worden, wie die Asparaginanhäufung in Dunkelkeimlingen nur durch die Annahme einer Verarbeitung anderer Aminosäuren verständlich wird. Versuche von Palladin und Suzuki (Bull. Coll. Agr. Tokyo 1902) haben gezeigt, daß Sauerstoff zur Asparaginsynthese in Keimlingen nötig ist; jedenfalls kann ein Übergang von den gewöhnlicheren Aminosäuren in Asparagin nur unter Oxydation stattfinden, wenn nicht zugleich sehr sauerstoffarme, höhere Alkohole entstehen sollen.

Eine Reaktionsformel wurde schon S. 204 wiedergegeben, welche die Bildung von Asparagin aus Leucin wiedergibt unter der Annahme, daß überschüssiger Kohlenstoff und Wasserstoff vollständig verbrannt werden; eine Annahme, welche den tatsächlichen Verhältnissen in Dunkelkeimlingen wohl wenigstens teilweise entsprechen dürfte.

Für Alanin wird die entsprechende Gleichung:

$$\underset{\text{Alanin}}{2\,C_2H_4NH_2.CO_2H} + 6\,O = \underset{\text{Asparagin}}{C_2H_3.NH_2.CONH_2.CO_2H} + 2\,CO_2 + 3\,H_2O.$$

Inwieweit eine Oxydation von Eiweißbestandteilen nebst der Veratmung von Zucker in belichteten Keimpflanzen stattfindet, läßt sich noch nicht sagen.

Einzelne bei der künstlichen Spaltung von Eiweiß allgemein auftretende Aminosäuren, wie Glycin und Alanin, konnte man bisher nicht in Keimpflanzen nachweisen. Es mag dahingestellt bleiben, ob dies einmal mit besseren Methoden gelingen wird, oder ob gerade diese Säuren sehr leicht sekundäre Umsetzungen in der jungen Pflanze erleiden.

Die Kohlehydrate, wie Stärke und verschiedene Reservecellulosen, werden in leicht zu verfolgender Weise bei der Keimung zuerst in niedrigere Polysaccharide, dann in Disaccharide und schließlich in einfache Zuckerarten — Glucose, Mannose, Fructose, s. Teil I, Kap. VII — rein hydrolytisch gespalten. Diese Zucker werden wohl zum Teil veratmet, zum Teil zu späteren Eiweißsynthesen verwendet.

Fett aus den Samenreserven wird bei eintretendem Wasserreichtum und damit zunehmendem Lipasegehalt zuerst in Glycerin und freie Fettsäuren zerlegt (vgl. z. B. A. u. H. Euler, H. 54). Welchen weiteren Schicksalen namentlich die letzteren unterliegen, um in Zuckerarten übergehen zu können, ist noch nicht festgestellt; ein möglicher Weg wurde jedoch in Kap. VII erläutert.

Daß dieser Übergang mit Oxydationen verbunden ist, bestätigt, wie zu erwarten, der gleichzeitige Gasaustausch. Indessen bleibt auch unentschieden, wie vollständig die Zuckerbildung aus Fett ist, denn es läßt sich wohl denken, daß ein Teil der primären Abbauprodukte direkt, ohne vorhergehende Zuckerbildung veratmet wird.

Lecithin kann, wie bereits in Teil I, S. 37 hervorgehoben wurde, nicht als eigentlicher Reservestoff angesehen werden und erleidet bei der Keimung im Lichte wohl eine geringe Hydrolyse (durch Lipasen?), aber keine dauernd gesteigerte Abnahme. Im Gegenteil nimmt es dabei

an Menge im ganzen zu. Es ist deshalb einleuchtend, daß die erheblichen Phosphorsäuremengen, welche, im ruhenden Samen fast vollständig organisch gebunden, im Keimling im freien Zustande (ionisierbar) wiedergefunden werden (S. 148), nicht ausschließlich dem Lecithin entstammen können, sondern wohl hauptsächlich aus dem Phytin (S. 147) und den Nucleoproteïden des Samens mobilisiert werden. Über das Schicksal der Nucleïne während der Keimung wissen wir nichts Näheres. Auf eine Spaltung von Phytin deutet vielleicht die Beobachtung Iwanoffs (siehe Zaleski, Bot. Ber. **20**), daß „organische Phosphate", welche 25 Proz. des Gesamtphosphors in Wickensamen enthalten sollen, in den 20tägigen Keimlingen gänzlich verschwunden waren.

Für die Abbauvorgänge im keimenden Samen ist Lecithin demnach von untergeordneter Bedeutung. Vielmehr könnte man geneigt sein, diesem Stoffe eine gewissermaßen entgegengesetzte Rolle zuzuschreiben, und ihn als ein Zwischenprodukt zu betrachten, welches den Übergang der freien Phosphorsäure zu den Nucleïnsäuren vermittelt (vgl. Abderhalden, Lehrb. d. physiol. Chemie, 2. Aufl., S. 150). Exakte Beweise für diese Ansicht fehlen noch; man weiß nur, daß die Lecithin- und die Eiweißmengen im allgemeinen parallel gehen, und daß eine ähnliche Relation zwischen den Nucleoproteïden und dem Cytoplasma besteht (die Kernplasmarelation). Wenn sich diese Hypothese bestätigt, wäre also eine hinreichende Lecithinmenge Bedingung für jede ergiebige Eiweißproduktion; tatsächlich findet man die größten Lecithinquantitäten in stark entwickelungsfähigen Organen (siehe Teil I, S. 37).

Eine andere Rolle ist dem Lecithin als Zelllipoid zugeschrieben worden, und es kann wohl auch nicht bezweifelt werden, daß sein je nach dem Wassergehalt stark wechselndes Lösungsvermögen für verschiedene Stoffe das Eindringen der letzteren in das Protoplasma reguliert. Besonders nach der Wasseraufnahme im keimenden Samen muß sich dieser Einfluß geltend machen. Analog dürften die kleinen Phytosterinmengen in allen eiweißreicheren Geweben wirken. Direkte Beziehungen zum Stoffwechsel zeigen, soweit bekannt, die letztgenannten Stoffe nicht.

Neben allen diesen chemischen Spaltungsvorgängen bewirkt die Wasseraufnahme, wie erwähnt, eine bestimmte Quellung des Samens, und aus diesen beiden Gründen kommen ausdehnende Drucke zustande, welche unter Umständen einen Zuwachs einleiten können (S. 240). Fragt man nun, wann und wo die gelösten Kristalloide im keimenden Samen ein Wachstum auszulösen vermögen, so lautet die Antwort, daß ein Wachsen nur dort möglich ist, wo lebendiges Plasma für den Wiederaufbau von komplizierteren Stoffen aus Kristalloiden sorgen kann, also in erster Linie in den Vegetationspunkten. In einem noch so dünnwandigen Endosperm ist diese Bedingung nicht erfüllt, und deshalb diffundieren die hier ausgelösten Kristalloide weiter, bis sie im Embryo ein Medium treffen, welches sie zu verarbeiten vermag. Aus ähnlichen Gründen fließt ein stetiger Strom von gelösten Nährstoffen aus dicken

Speicherungscotyledonen (wie denen der Erbse) nach den chemischen Werkstätten in den Vegetationspunkten des Stämmchens und der Wurzel. Nicht immer brauchen indessen, wie bei den eben angeführten Entwickelungstypen, die Nährstoffe nach anderen Geweben hin zu diffundieren; es gibt auch Fälle, wo sie an Ort und Stelle Anwendung finden können zur Vergrößerung, besonders der Zellwände ihrer Mutterzelle. Zu diesem Typus gehören alle Samen, welche keine ausgeprägten Speicherungsgewebe besitzen, unter anderen die Samen der Cruciferen. Die erste Wachstumsperiode besteht hier einfach in einem Strecken schon angelegter Teile auf eigene Kosten, genau wie beim Austreiben der Winterknospen vieler frei schwebender Wassergewächse. Die eigenen Vorräte können dann nicht lange den Ansprüchen der Pflanze genügen, aber statt dessen ergrünen die Cotyledonen sofort am Licht und beginnen Kohlensäure zu assimilieren. Noch vollständiger ist z. B. der Ahornsame ausgerüstet, indem das Chlorophyll hier schon vor der Keimung bereit ist.

Über den chemischen Mechanismus des Aufbaues, sogar in seiner einfachsten Form, nämlich die Wandbildung einer im Strecken begriffenen Zelle, ist wenig bekannt. Vielleicht heften sich die Bausteine zuerst an große Enzym- oder Eiweißmoleküle, bis Komplexe gebildet worden sind, welche Cellulose, Lignin u. a. abspalten. Zugleich wird ein geringerer Teil der Baustoffe zur Erzeugung der nötigen Betriebsenergie veratmet. Hieraus ergibt sich die bekannte, allerdings nicht unbedingte Notwendigkeit des Sauerstoffs für das Wachstum und somit für die Keimung. In der Tat kann der Sauerstoff gegen größere Mengen von Zucker recht lange ausgetauscht werden, indem der Zucker einer intramolekularen Atmung unterliegt (Godlewski, siehe S. 159).

Der dritte Keimfaktor ist die Wärme. Sie beeinflußt nach dem S. 247 Gesagten fast nur die Synthesen, und zwar, wie es scheint, weniger Membransynthesen als Eiweiß-(Nucleïn-)synthesen, denn Streckungen verlaufen oft lebhaft bei Temperaturen, welche für Neubildungen zu niedrig sind. Das „Austreiben“ wird also merkbar erst bei gewissen, spezifisch bestimmten Temperaturen, unter welchen recht hohe Konzentrationen an gelösten Baustoffen noch unwirksam sind, weil die Geschwindigkeit des Aufbaues zu klein ist.

Eine gewisse synthetische Tätigkeit kann auch der im Dunkeln unter der Erdoberfläche verborgene Same entfalten. Wie bei niedrigen Temperaturen sind es wohl auch im Dunkeln die „einfacheren“ Synthesen von Membranstoffen, welche verhältnismäßig ungestört vor sich gehen. Viel lebhafter und vollständiger wird jedoch der Aufbau am Lichte; die Streckung nimmt demgemäß stark ab, sobald aus der Erde emporsteigende Teile des Keimlings das Tageslicht erreichen.

Eine Synthese, welche der Keimling schon im Dunkeln durchführen kann, ist diejenige der farblosen Vorstufen des Chlorophylls (Liro, siehe S. 125). In den allerersten Entwickelungsstadien der Keimpflanzen geht

ihnen die Fähigkeit des Ergrünens am Lichte ab, später ist sie aber vorhanden, was auf eine mittlerweile eingetretene Synthese von „Leukophyll“ deutet.

Es sind jedoch nicht die Blätter, welche zuerst eine selbständige Ernährungstätigkeit des Keimlings ermöglichen, sondern die Wurzeln. Schon im ruhenden Samen hat das Keimwürzelchen einen Vorsprung gegenüber dem Stammvegetationskegel, auch bricht es bei der Keimung zuerst hervor, weil es dem durch die Mikropyle eindringenden Wasser, diesem Vermittler alles Wachsens, zuerst begegnet. Es wächst dann fort, als Organ der Wasseraufnahme in erster Linie begünstigt. Da nun in diesen ersten Stadien das organische Baumaterial von oder durch die Cotyledonen dem Wurzelstrom entgegenströmt, muß der zwischen den Cotyledonenspreiten und der Wurzelspitze befindliche Teil, also Wurzel und Hypocotyl (bei den Dicotylen) bzw. die Basis des Keimblattes (bei den Monocotylen) anfangs rasch zuwachsen. Immerhin gelangt bald ein Teil des Grundwassers und der darin gelösten Salze in den Stammvegetationskegel und bewirkt die Entwickelung eines Sprosses mit in der Regel grünen Blättern. Hat es die junge Pflanze so weit gebracht, so kann das gegenseitige Stärkeverhältnis zwischen Wurzel und epicotylem Trieb zugunsten des letzteren umschlagen, indem der Schwerpunkt der aufbauenden Tätigkeit nunmehr in die Nähe der Laubblätter fällt, der Laboratorien für Neubereitung von organischem Nahrungsstoff. Sehr deutlich tritt das schnell eintretende, vielmals größere Übergewicht des Sprosses über das Wurzelsystem bei einjährigen Gewächsen, wie z. B. einer Sonnenblume, hervor.

Ein Umstand, der in hohem Grade den Ort des kräftigsten Zuwachses und dadurch die morphologische Ausbildung der Pflanze bestimmt, ist die ungleiche Geschwindigkeit der beiden einander entgegenlaufenden Saftströme im Pflanzenkörper, einerseits des emporsteigenden, von den Wurzeln kommenden anorganischen Nährstroms, andererseits des assimilatführenden Blattstroms. Da nun letzterer zumeist in parenchymatischen Geweben, wohl auch im Leptomteil der Gefäßbündel (vgl. Jost, Vorles., S. 195) vordringt, während ersterer viel besser organisierte Leitungsbahnen in den Gefäßen und Tracheïden des Hadroms findet, so muß — bei Pflanzen mit entwickelten Internodien — ein Zusammentreffen der Inhaltskörper beider Ströme vorzugsweise in der Nähe der assimilierenden Blätter stattfinden und die synthetische Wirksamkeit der hier befindlichen Vegetationszonen kräftig stützen. Mit anderen Worten, in einem austreibenden Sproß mit verlängerten Internodien verschiebt sich der Schwerpunkt des Wachsens eine Zeitlang gegen die Spitze; die Baustoffe werden größtenteils schon hier verbraucht und reichen zu einer ergiebigen synthetischen Wirksamkeit im Wurzelsystem, beispielsweise bei dem annuellen Typus, nicht aus. Anders bei den Rosettenpflanzen; hier gelangen die Assimilate aus den Blättern direkt in die Wurzel bzw. in das Rhizom und rufen eine oft mächtige Entwickelung dieser Organe hervor (Speicherungswurzeln und -rhizome

zweijähriger und perennierender Typen). Diese Andeutungen müssen hier genügen, um zu zeigen, wie man die äußeren Bautypen der Pflanzen als Resultate der Art und Weise verstehen kann, in welcher ihre chemische Tätigkeit vor sich geht.

Nur noch ein paar Worte in bezug auf einige Charakteristica der submersen Pflanzen. Bekanntlich ist der Hadromteil der Gefäßbündel dieser Pflanzen sehr schwach entwickelt und ist auch fast überflüssig, da eine direkte Wasserversorgung von außen durch die ganze Oberfläche des Pflanzenkörpers erfolgen kann und eine Konkurrenz seitens des Wurzelstroms mehr oder weniger vollständig ausschließt. Besonders deutlich müssen dann Synthesen und Neubildungen sich um die Assimilationszentren gruppieren. Tatsächlich finden wir, daß sich die Hauptwurzeln und überhaupt alle Absorptionswurzeln der Submersen schwach entwickeln, während die Sprossen oft unbegrenzt weiter wachsen. Eventuell bringen sie dabei immer neue Nebenwurzeln zum Vorschein, aber die Notwendigkeit der Verbindung mit einem Wurzelsystem existiert nicht und setzt darum nicht, wie bei Landpflanzen, der Sprosseentwickelung ein mehr oder weniger schnell erreichtes Ziel.

Zuletzt wäre die Frage zu beantworten, warum die Spreiten der Keim- und Laubblätter im Dunkeln klein und unentwickelt bleiben, während die Achsenorgane und Blattstiele eine starke Streckung erfahren. Auf diese Frage läßt sich wohl noch keine befriedigende Antwort geben; vielleicht ist eine mitwirkende Ursache zum erwähnten Phänomen die, daß die plasmatischen Bestandteile der Blattmeristeme auch im Dunkeln synthetisch sehr wirksam sind und dabei zur Bildung gewisser in den Blättern reichlich vorkommender Stoffe: Chloroplastenproteïne, Leukophyll, Caroten u. a. selbst schnell verbraucht werden, wenn auch eine Regeneration der Nucleoproteïde wegen Mangel an organischem Material größtenteils ausbleibt. Wenigstens bieten sich bei dieser Deutung gewisse Analogien mit der Blütenbildung dar, einem Phänomen, das fast immer die Entwickelung des Sprosses abschließt, weil es mit einer stark gesteigerten synthetischen Wirksamkeit der lebenden Substanz zusammenhängt.

Reifen der fleischigen Früchte.

Die chemische Geschichte eines Apfels oder einer Apfelsine von dem Ansatz bis zur Reife bietet viel Interessantes dar, weil sehr verschiedenartige Vorgänge während dieses Reifungsprozesses aufeinander folgen. In den ersten Stadien der Postfloration gleicht die Fruchtanlage physiologisch am meisten den grünen Blättern, obwohl es sich herausgestellt hat, daß ihre Kohlensäureassimilation ziemlich geringfügig ist. Dann häufen sich verschiedenartige Säuren und Gerbstoffe, zuweilen Stärke, in der jungen Frucht, und endlich erkennt man das Reifwerden an dem Verschwinden des bitteren, sauren oder adstringierenden Geschmacks bzw. der Stärke, während Zucker gebildet wird.

Es fragt sich zunächst, welches Schicksal jeder der genannten, während der Reife verschwindenden Stoffe erleidet und woraus der inzwischen auftretende Zucker stammt. C. Gerber hat diese Veränderungen im Lichte des gleichzeitig stattfindenden Gasaustausches quantitativ studiert, aber erst durch Vergleich mit Parallelversuchen an Pilzkulturen, deren Atmung beim Darbieten verschiedener Nährquellen ermittelt wurde, gelang es ihm, mit einiger Sicherheit festzustellen, welche Stoffe während des Reifens veratmet werden und welche das Material zur Zuckersynthese liefern (Ann. Sc. nat. bot. 1897).

Gerber unterscheidet drei Fruchttypen, je nachdem diese im unreifen Stadium reich sind, an: 1. Pflanzensäuren, 2. Gerbstoffen, 3. Stärke.

Die in Früchten auftretenden Säuren wiederum sind hauptsächlich von dreierlei Art: Äpfelsäure, Weinsäure und Citronensäure, welche sich in biochemischer Hinsicht etwas verschieden verhalten. Es läßt sich von vornherein denken, daß diese Säuren in reifenden Früchten verschwinden könnten, entweder durch reine Spaltung („Gärung") in Zucker und Kohlendioxyd, z. B. nach folgender, für die Äpfelsäure gültigen Formel:

$$2\,C_4H_6O_5 = C_6H_{12}O_6 + 2\,CO_2$$

oder durch teilweise oxydative Spaltung unter Bildung von Zucker, Kohlendioxyd und Wasser, oder endlich infolge einer vollständigen Verbrennung. Über den tatsächlichen Verlauf der Spaltung kann nun der Respirationsquotient einigen Aufschluß geben. Bei voller Verbrennung ist die theoretische Beziehung $CO_2 : O_2$ für Äpfelsäure und Citronensäure gleich 1,33 und für Weinsäure gleich 1,60. Je unvollständiger die Oxydation ist, desto höheren Wert nimmt der Quotient an, bis er für die reine Spaltung (vgl. obige Formel) unendlich wird. Den letzteren Fall trifft man in der Natur nicht. Nun beobachtete Gerber sowohl bei reifenden Früchten wie bei Fettpflanzen, daß die Säuren oberhalb gewisser Temperaturgrenzen an Menge abnahmen, während der Zuckergehalt eine größere Steigerung erfuhr, als der Hydrolyse von Stärke zugeschrieben werden konnte. Da ferner der Quotient einen damit übereinstimmenden Wert hatte, war es recht wahrscheinlich, daß der Zucker wenigstens zum Teil wirklich aus den Säuren hervorgegangen war. Zu fast voller Gewißheit wurde diese Annahme, als es sich herausstellte, daß ein Schimmelpilz (*Sterigmatocystis*) auf Lösungen von Äpfelsäure oder Citronensäure bei Gegenwart von Sauerstoff den Respirationsquotienten 1,6 und auf einer Weinsäurelösung den Quotienten 2,5 zeigte; in sämtlichen Fällen wurden Kohlehydrate erzeugt. *Sterigmatocystis* ist also imstande, die genannten Fruchtsäuren zu veratmen; außerdem kann sich dieser Pilz natürlich seine Betriebsenergie durch Zuckerspaltung in gewöhnlicher Weise verschaffen. Werden diese beiden Körperklassen — Säuren und Zucker — dem Pilz zu gleicher Zeit zur Veratmung dargeboten, so hängt es von der Temperatur ab, welcher Stoff verbraucht wird. Bei 12° wird mehr Traubenzucker angegriffen, als Weinsäure; bei 20° halten sich beide die Wage; bei höheren Temperaturen (37°) wird

dagegen die Weinsäure dem Zucker gegenüber bevorzugt. Die Äpfelsäure zeigt eine viel geringere Resistenz, sie wird bei allen Temperaturen viel leichter als der Zucker verbrannt.

Diese Versuchsresultate sind interessant, weil sie es verständlich machen, warum Äpfelsäure führende Früchte in kalten Klimaten reifen können, aber nicht weinsäurereiche Früchte, wie die Trauben. Offenbar ist nur in den ersteren ein Übergang der Säure in Zucker bei niedrigeren Temperaturen möglich. Noch schwerer als Äpfelsäure und Weinsäure wird die Citronensäure angegriffen, erst bei etwa 30° kommt sie bei Gegenwart von Zucker für die Atmung in Betracht. Bekanntlich gelingt es auch nicht, unreif geerntete Citronen durch Lagern bei mäßiger Temperatur süß zu erhalten, wie dies mit Äpfeln der Fall ist.

Gerbstoffreiche Früchte, z. B. von *Diospyros kaki*, vermögen keinen Zucker aus ihrem Gerbstoff zu bilden, sondern verbrennen ihn ganz und gar, sogar bei niedrigen Temperaturen. Aus diesem Grunde sind Früchte wie Vogelbeeren, Kakis und Mispeln nicht lange haltbar. Wenn aller Gerbstoff verschwunden ist, wird das Fruchtfleisch durch Pectinbildung gallertartig, und der Sauerstoff kann es nur schwer durchdringen; erhöht man dann die Temperatur, so tritt eine Art von Gärung ein, und der Quotient übersteigt den Wert 1.

Stärkereiche Früchte führen ihre Stärke in Zucker über. Enthalten sie, wie die Banane, außerdem noch Tannin, so liefert dieses keinen Zucker, sondern wird zu Kohlensäure und Wasser verbrannt.

Kap. XI. Die Befruchtung vom physikalischen und chemischen Gesichtspunkt.

Eine physikalisch-chemische Diskussion des Befruchtungsvorganges setzt mit Notwendigkeit die Kenntnis der Organisationsverhältnisse voraus, welche bei diesem wichtigen Prozeß zum Vorschein kommen. Es sei deshalb eine kurze Darstellung des Wesens und Verlaufs der Befruchtung vorausgeschickt, mit der Bemerkung, daß unter den Biologen in bezug auf die Deutung mehrerer Tatsachen noch keine volle Einigkeit erzielt werden konnte. Auf eine nähere Kritik in morphologischer Hinsicht einzugehen, ist der Verfasser jedoch nicht imstande.

Als Befruchtung bezeichnet man jede Verschmelzung zwischen Geschlechtszellen (Gameten) zu einer neuen Zelle, deren Kern dabei gleich viele Chromosomen (bei der Kernteilung hervortretende Chromatingebilde von spezifisch mehr oder weniger scharf festgestellter Anzahl) erhält, wie die beiden Kerne der Gameten zusammengenommen. Zwei Gameten treten zusammen, und das Kopulationsprodukt — eine Zygote, wenn die Gameten gleich sind, sonst ein befruchtetes Ei — enthält dann doppelt so viel Chromosome wie jeder Gametkern für sich;

er wird deshalb diploidchromosomig genannt im Gegensatz zu den haploidchromosomigen Gameten. Mit der Befruchtung beginnt die Generation des Sporophyten, d. h. die Zygote bzw. das befruchtete Ei zugleich mit allen aus ihnen durch typische Teilung (Karyokinese) erzeugten Zellen. Wenn nun die für jede Art konstante Chromosomenzahl beibehalten werden soll, muß also auf irgend einem Stadium die diploide Zahl zu der für die Gameten charakteristischen haploiden Chromosomenzahl wieder zurückgeführt werden. Normal findet dies bei der sogenannten Reduktionsteilung statt, wobei jede Sporenmutterzelle vier haploidchromosomige Sporen gibt; die letzteren leiten dann eine neue Generation ein, die Gametophytengeneration, welche wiederum mit einer Befruchtung endet.

Es kommt in dieser Weise zum regelmäßigen Wechsel zwischen diploidchromosomigen Sporophytengenerationen und haploidchromosomigen Gametophytengenerationen; bei der Befruchtung geht der Gametophyt in Sporophyt über, bei der Reduktionsteilung der Sporophyt in Gametophyt.

Überall im Pflanzenreich, wo Sexualität vorhanden ist, kann man einen Entwickelungsgang mit diesen Grundzügen erkennen, obwohl die größten Verschiedenheiten in bezug auf die relativen Entwickelungsstufen der beiden Generationen obwalten können. Bei den höchsten Pflanzenformen ist der Gametophyt (das Pollenkorn bzw. der Embryosack) äußerst reduziert; bei den Algen ist dagegen der Sporophyt bisweilen auf eine einzige Zelle, die Zygote selbst, reduziert, so bei den Chlorophyceen, wo einige Forscher, allerdings wohl mit Unrecht, die Existenz eines Generationswechsels überhaupt nicht anerkennen. Da jede Befruchtung eine nachherige Reduktion der Chromosomen voraussetzt, ist sie von einem Generationswechsel untrennbar; vgl. H. Winkler, Progr. Rei bot. 1908, S. 413.

Bezüglich der morphologischen Einzelheiten der Reduktionsteilung und der Befruchtung sei z. B. auf die Darstellung im „Bonner Lehrbuch“, 9. Aufl., 1908, sowie auf Strasburgers „Histologische Beiträge“, Heft 1, 4, 6 und 7 verwiesen.

Wenn wir hier auf Einzelheiten der Organisation eingehen, so geschieht dies in der Überzeugung, daß erst mit ihrer Hilfe das Wesen der Befruchtung verständlich wird. Das Wesentliche im ganzen Vorgang ist, daß durch wechselweise Zusammenschmelzungen von geschlechtlichen Kernen und durch Reduktionsteilungen von ungeschlechtlichen ein mechanischer Austausch von Materie in den Zellkernen einer Art ermöglicht wird, unter Erhaltung ihrer spezifisch bestimmten Größe, Masse und wesentlichen Zusammensetzung. Auf dieses Ziel findet man den ganzen Mechanismus des Generationswechsels eingerichtet.

Die Bedeutung eines materiellen Austausches von Kernsubstanz ist bekanntlich, der Nachkommenschaft neue Anlagen außer denen zuzuführen, welche vom Mutterindividuum herstammen. Die Entdeckung

der Vererbungsgesetze durch MENDEL, und namentlich die Anwendung dieser Gesetze zur Bestimmung des Geschlechtes der Nachkommenschaft durch STRASBURGER, CORRENS (Die Bestimmung und Vererbung des Geschlechtes, Berlin 1907) u. a. hat erwiesen, daß die elterlichen Charaktere auf die Nachkommenschaft in der Form von bestimmten Einheiten (die Allelomorphen BATESONS) übergehen, welche ihre Individualität Generationen hindurch beibehalten und nur in verschiedener Weise kombiniert werden.

Die erblichen Eigenschaften müssen wir uns an eine materielle Unterlage gebunden denken, und man hat auch diese Träger der Erblichkeit — die Pangene DARWINS — vorzugsweise in den aus Nucleoproteïden aufgebauten Chromatinplatten der Chromosomen, den Chromomeren, gesucht (vgl. J. B. FARMER, Proc. Roy. Soc. B., 79); diese kleinsten für uns wahrnehmbaren Einheiten sind voneinander unabhängig. Tatsächlich steht das Verhalten der Chromosomen bei der Kernteilung in merklichem Einklang mit den Forderungen der experimentell ermittelten Vererbungsgesetze. Es wird angenommen, daß die Chromosomen der männlichen und weiblichen Gameten möglicherweise ihre Individualität während der Sporophytengeneration beibehalten, jedenfalls aber aufgelöst werden und ihre primordialen Einheiten vertauschen, bevor die (rekonstruierten) Chromosomen bei der Synapsis oder Vorbereitung zur Teilung der Sporenmutterzellen paarweise konjugieren. Wenn die Gameten später gebildet werden, trennen sie sich aufs neue, wobei offenbar eine andere Primordienkombination geschaffen werden kann, als im ursprünglichen Sporophytenchromosom. Es erklärt sich hieraus die bekannte Erfahrungstatsache, daß vererbte Eigenschaften voneinander unabhängig sind.

Will man sich eine chemische Auffassung über die Natur der Erblichkeitsprimordien bilden, so wird man anzunehmen haben, daß sie aus Molekülen bzw. Molekülaggregaten von bestimmtem Bau und chemischem Reaktionsvermögen bestehen, ferner müssen sie die jede „lebende“ Materie auszeichnende Fähigkeit der Selbstregeneration besitzen (S. 279). Individuelle Variationen können auf unwesentliche Verschiedenheiten im Ausbau der verschiedenen Vererbungsträger zurückgeführt werden, Verschiedenheiten etwa derselben Größenordnung wie diejenigen, welche zwischen den einzelnen Zellen eines homogenen Gewebes bestehen. Sind die Primordien keine organisierten Gebilde („Micellen“), sondern nur einfache Moleküle — was wir zurzeit zwar gar nicht wissen —, so steht nichts der Annahme entgegen, daß sie rein chemische Variationen in verschiedenen Individuen aufweisen. Schon ein Palmityllecithin läßt sich seinen äußeren Eigenschaften und seinem chemischen Verhalten nach schwerlich von einem Stearyllecithin unterscheiden, wieviel weniger dann ein hundertmal größeres und komplizierteres Proteïdmolekül von seinen nächsten Homologen?

Indessen deuten gewisse Umstände darauf hin, daß erbliche Anlagen nicht ausschließlich durch die Chromosomen fortgepflanzt werden,

sondern auch durch andere Zellkomponenten, und zwar das Cytoplasma. Wahrscheinlich ist die Bedeutung des Chromatins für die Vererbung etwas überschätzt worden. Es sind nämlich Fälle von künstlicher Merogonie bekannt, wo mütterliche Eigenschaften vererbt worden sind, obwohl das befruchtete Ei kernlos gewesen war. E. Godlewski jun. erhielt *Echinus*-Larven mit mütterlichen Charakteren, nachdem ein kernloses Ei mit *Antedon*-Sperma befruchtet worden war (ref. nach A. Oes, Bot. Ztg. 66). Winkler hat Merogonie auch im Pflanzenreich, bei den Fucaceen, beobachtet (Jb. wiss. Bot. 36).

In wachsenden, teilungsfähigen Zellen fand Oes eine Nuclease, welche in späteren Stadien der Karyokinese das Chromatin rasch löst, dasselbe aber in ruhenden Kernen fast unangegriffen läßt. Mit Hilfe dieses Enzyms sinkt die während der Prophase stark gesteigerte Menge des Chromatins in den ruhenden Tochterkernen wieder auf den normalen Betrag. Es ist also offenbar, daß die Unveränderlichkeit der Vererbungsprimordien nicht streng buchstäblich zu fassen ist, vielmehr dürfte sie in einer bestimmten, sich immer regenerierenden Atomkombination bestehen.

Über die Abhängigkeit der Cytoplasmabildung vom Kern, die sog. Kernplasmarelation und ihre chemische Begründung, vgl. S. 243.

Sieht man nun das Wesen der normalen Befruchtung im Gegensatz zu dem der Parthenogenese in einer Zufuhr von neuen Anlagen auf mechanischem Wege, so gewinnt der Vorgang eine vorwiegend strukturelle Bedeutung. Damit nehmen wir von solchen Hypothesen Abstand, welche in der Befruchtung einen vorzugsweise chemischen Vorgang sehen. Der Unterschied zwischen beiden Auffassungen ist in der Tat bedeutend. Bestände die Zellverschmelzung in chemischen Umsetzungen, so müßten die Gameten als chemisch verschieden einander gegenüberstehen, und ferner müßte wohl die befruchtete Eizelle chemische Eigenschaften erworben haben, welche den einzelnen Gameten abgehen.

Es fehlt jedoch jedes Anzeichen, daß dies der Fall wäre, denn die erst durch die Befruchtung erworbene Teilungsfähigkeit läßt sich wohl, wie unten gezeigt wird, rein physikalisch erklären. Gegen ein chemisches Verschmelzen des Stoffes sprechen vielmehr gewisse Erfahrungen mit Bestimmtheit, namentlich das Aufrechthalten der Individualität vererbter Eigenschaften. Fänden bedeutende Wechselwirkungen chemischer Art zwischen den männlichen und den weiblichen Gameten statt, so könnte man erwarten, daß sich wenigstens gewisse der elterlichen Charaktere in der Nachkommenschaft verändern oder geradezu aufheben, statt nebeneinander fortzuleben. Jedenfalls ist man zum Schluß berechtigt, daß eventuelle Umsetzungen fast ausschließlich Cytoplasma und Linin treffen, nicht aber das Chromatin.

Dafür, daß eine gewisse chemische Übereinstimmung zwischen den Bestandteilen der Geschlechtszellen für die Verschmelzung erforderlich ist, spricht der im Teil II, S. 38 erwähnte Befund Höbers, daß nur Protoplasmamassen derselben Art zusammenfließen; sind sie ver-

schiedenartig, so begrenzen sie sich gegeneinander durch eine Häutchenbildung. Sehr wahrscheinlich hat man in derartigen Verhältnissen den Grund zu suchen, daß eine Befruchtung in der Regel nur zwischen den Gameten einer und derselben Art oder sehr nahe verwandter Arten möglich ist. Nur dann werden die Gameten ein chemisch identisches oder fast identisches Protoplasma besitzen. Einige chemotaktische Erscheinungen, wie z. B. zwischen den Spermatozoiden und dem Ei der Fucaceen, deuten wohl auf chemische Verschiedenheiten zwischen den Gameten, können aber durch sonst ganz unwesentliche Beimischungen bedingt werden.

Eine chemische Deutung der Befruchtung hat J. Loeb gegeben, vgl. Vorles. über die Dynamik der Lebenserscheinungen, Leipzig 1906. Nach ihm ruft die männliche Zelle gewisse chemische Vorgänge in der Eizelle hervor oder katalysiert dieselben, so vor allem die Chromatinsynthese. Solange das Ei noch unbefruchtet ist, stehen derartigen Synthesen gewisse Hindernisse entgegen, eventuell von der Art eines „negativen Katalysators“ (Teil II, S. 47); dieselben sollen durch die männliche Zelle beseitigt werden, entweder durch Vernichtung des negativen Katalysators oder durch Zufuhr eines „positiven Katalysators“.

Vor kurzem hat sich Loeb über „den chemischen Charakter des Befruchtungsprozesses“ ausführlicher geäußert (Leipzig 1908). Von der Tatsache ausgehend, daß jede Kernteilung mit einer Vermehrung von Kernsubstanz verknüpft ist, sieht Loeb eben in dieser „Nucleïnsynthese“ das Wesentliche für Zuwachs und Zellvermehrung. Ferner nimmt er an, daß Lecithin bei der genannten Synthese Verwendung findet und zu diesem Zweck gespalten werden muß. Als Spaltprodukte des Lecithins entstehen Glycerin und Ölsäure, welche oxydiert werden müssen, wenn sie zum Aufbau der Kohlehydratgruppen in Nucleïnen dienen sollen. Da nun eine Entwickelung ohne Mitwirkung von freiem Sauerstoff unmöglich ist, so zieht Loeb den Schluß, daß derartige Oxydationsprozesse tatsächlich eintreten. Der Umstand, daß alle membranbildenden Stoffe die Fähigkeit besitzen, Fette bzw. Lipoide zu lösen oder zu spalten, führt ihn zu der weiteren Annahme, daß „die Verflüssigung eines Fettes als der wesentliche Grundzug der Membranbildung bezeichnet werden dürfte“. Zugleich werden die genannten Stoffe in Beziehung zu den ersten Entwickelungsvorgängen im befruchteten Ei gesetzt, insofern sie das Lecithin zerlegen und dadurch die Nucleïnsynthese einleiten sollen.

Eine eingehendere Begründung dieser detaillierten Erklärung durch das Experiment bleibt noch abzuwarten. Es scheint dem Verfasser, als ließe die referierte Theorie im Stich bei der Aufklärung eines Phänomens, welches mehr als alle anderen geeignet ist, Licht über das Wesen der Befruchtung zu werfen, nämlich die Parthenogenese oder Entwickelung eines Eies ohne vorhergehende Befruchtung. Besonders lassen sich gerade Loebs eigene, rühmlichst bekannte Experimentaluntersuchungen über künstliche Parthenogenese im Tierreich zu-

gunsten einer ganz anderen Anschauung als seiner oben erläuterten heranziehen. Loebs hauptsächlichste Resultate seien deshalb kurz erwähnt.

Bei den Loebschen Versuchen, über welche ausführlichere Angaben in der oben erwähnten Publikation zu suchen sind, wurden unbefruchtete Echinideneier durch Veränderungen in der Beschaffenheit des natürlichen Mediums, des Meerwassers, zur mehr oder weniger vorgeschrittenen Entwickelung veranlaßt. Es zeigte sich dabei, daß dem Wasser zugesetzte Fremdstoffe auf das Ei in offenbar zwei verschiedenen Weisen wirkten, bald rein physikalisch durch Veränderungen des osmotischen Druckes im Medium, bald durch chemische Umsetzungen mit den Proteïnen. In isotonischen, 0,5- bis 0,1 normalen Lösungen übten zahlreiche Salze, wie Na Cl, K Cl, Mg Cl_2, ferner Zucker und Harnstoff unabhängig von ihrer chemischen Natur durchaus identische Wirkungen auf das Ei des Seeigels (*Arbacia*) aus. In anderen Fällen dagegen war eine spezifisch chemische Wirkung unverkennbar, wie nach dem Zusatz kleiner Mengen von Alkali oder (bei *Strongylocentrotus*) von Essigsäure und anderen Fettsäuren.

Wie erklärt es sich, daß eine und dieselbe Wirkung bald durch eine physikalische Veränderung im Medium, bald durch chemische Reaktionen mit den Eierbestandteilen veranlaßt wird? Eine Erklärung läßt sich geben, wenn man annimmt, daß die Teilung des Eikernes bei einer bestimmten Größe ihrer Oberflächenenergie eintritt.

Die Oberflächenschicht jeder Flüssigkeit verhält sich wie eine gespannte elastische Haut und hat das Bestreben, sich zusammenzuziehen. Die Kraft, womit ein Oberflächenelement in das Innere eines Flüssigkeitstropfens hineingezogen wird, ist umgekehrt proportional mit dem Krümmungsradius der Oberfläche. Eine Flüssigkeitskugel wird also um so leichter deformiert und geteilt, je größer ihr Radius, je geringer also die „spezifische Oberfläche“ (d. i. Oberfläche dividiert durch Volumen) ist. Dies gilt sowohl für äußere Kräfte, z. B. die Schwerkraft, als auch für polar wirkende Kräfte, welche im Innern des Tropfens durch die Inhomogenität des Materials verursacht werden [1]). Furchungen, wie sie J. Loeb bei vielen Tiereiern beobachtet hat, können teils durch solche polaren Kräfte veranlaßt sein, teils durch materielle Ungleichheiten in der Oberfläche des Eies, welche daselbst auch Ungleichheiten in der Oberflächenspannung hervorrufen müssen.

Die nach der Befruchtung eintretende Teilung wie auch jede gewöhnliche Mitose muß verursacht sein durch eine — ihrer Natur nach unbekannte — Kraft, welche an zwei entgegengesetzten Polen die sie umgebende Substanz attrahiert. Diese Kraftzentra können in den Centrosphären sichtbar werden. Nachdem diese zentripetale Kraft die Kernwandung desorganisiert hat, ordnen sich, vielleicht unter dem Ein-

[1]) Am reinsten tritt die Konkurrenz zwischen der Oberflächenspannung und der polaren Streckung durch innere Kräfte bei der Teilung von Bakterien hervor.

fluß des nun in die Kernhöhle eindringenden Cytoplasmas, die Chromosomen in der äquatorialen Kernplatte.

Abgesehen von diesen von den Attraktionszentren ausgeübten polaren Kräften steht die Kernwandung noch unter dem Einfluß einer gewissen Oberflächenspannung. Diese Oberflächenspannung, welche stets die Kugelgestalt eines Flüssigkeitsteilchens herzustellen strebt, muß der Deformation bzw. Desorganisation der Grenzschicht (Kernwandung) entgegenwirken. Je geringer somit die spezifische Oberfläche ist, um so leichter wird, bei sonst gleichartiger chemischer Beschaffenheit der Oberfläche, die Desorganisation der Grenzschicht eintreten. Die Kernteilung vollzieht sich danach in bekannter Weise durch Vermittelung der Spindelfasern.

Nähere Ausführungen über die bei der Zellteilung wirksamen Zugkräfte verdankt man W. Roux, Ziegler, Gallardo und L. Rhumbler (Archiv f. Entwickl.-Mechanik **16**; siehe daselbst weitere Literaturhinweise).

Vor einiger Zeit haben Martin H. Fischer und Wolfg. Ostwald (Pflügers Arch. **106**) eine physikalisch-chemische Theorie der Befruchtung aufgestellt, deren wesentlichen Inhalt sie so ausdrücken: „Sämtliche Mittel, durch welche eine Astrosphärenbildung im Ei oder eine Befruchtung hervorgerufen werden kann, sind Mittel, durch welche ein Sol von der ungefähren Beschaffenheit des Eiplasmas zur Gelbildung veranlaßt werden kann.“ Wie die Autoren dieser interessanten Arbeit hervorheben, schließt ja der Übergang von Sol in Gel sehr oft eine Änderung der Oberflächenspannung in sich. Indessen reicht diese Theorie doch wohl nicht aus, alle die im vorhergehenden besprochenen Erscheinungen bei der normalen Befruchtung und besonders bei der natürlichen Parthenogenese, also vor allem das verschiedene Verhalten haploider und diploider Kerne zu beschreiben.

Außer durch Temperaturunterschiede kann die Oberflächenspannung des Zellkernes durch folgende drei Faktoren beeinflußt werden:

1. Veränderungen in der Zusammensetzung der Oberflächenschicht des Kernes (der Kernwandung).
2. Änderungen des osmotischen Druckes, teils durch chemische Reaktionen, teils durch Lösungsvorgänge. Hierdurch wird das Gleichgewicht zwischen Innen- und Außendruck gestört, folglich ändert sich das Volumen des Kernes und damit die Oberflächenspannung.
3. Änderungen der Masse des Kernes. Bei unveränderter Zusammensetzung ruft eine Massenänderung auch eine Volumänderung hervor, und damit eine Änderung der Oberflächenenergie.

Die beiden ersteren Fälle dürfte Loeb in seinen Versuchen über artifizielle Parthenogenese realisiert haben, der letztere tritt bei jeder normalen Befruchtung ein.

Wenn also das Ziel des Befruchtungsvorganges in einer Quantitätsänderung von chemisch der Hauptsache nach unveränderter Gametensubstanz zu suchen ist, so müssen sich auch die Tatsachen, welche das Studium der natürlichen Parthenogenese zutage gefördert haben, in Einklang mit dieser Anschauung bringen lassen. Vorausgesetzt, daß chemische (qualitative) Umsätze nicht im Spiel sind, läßt die Theorie erwarten, daß parthenogenetische Eikerne schon an sich dieselbe Größe haben, welche das typische Ei erst nach Verschmelzung mit dem männlichen Kern erhielt. Wie die neuere Forschung dargetan hat, ist die natürliche Parthenogenese keineswegs eine seltene Erscheinung, und es bietet deshalb ein größeres Interesse, zu untersuchen, bis zu welchem Grade die empirischen Befunde der genannten theoretischen Forderung gehorchen.

Eine Übersicht aller bis 1908 bekannten Fälle der Parthenogenese hat H. Winkler vor kurzem geliefert (Progr. Rei bot. 1908). Sofern exakte cytologische Untersuchungen durchgeführt werden konnten, haben sie gezeigt, daß ein spontan parthenogenetisches Ei nur äußerst selten (bei *Spirogyra*, vgl. unten) mit einem befruchtungsbedürftigen identisch ist. Durchgehends hat man als charakteristischen Unterschied gefunden, daß parthenogenetische Eier von Anfang an eine Chromosomenzahl enthalten, welche die sexuellen Eier derselben Art oder Gattung erst durch die Befruchtung erlangen. Parthenogenetische Eier haben demnach diploidchromosomige Kerne, wie die Sporophytenzellen, im Gegensatz zu den typischen sexuellen Eiern; aus diesem Grunde werden sie von Strasburger eben nicht als wirkliche Eier betrachtet.

Einige wichtigere Beispiele mögen den obigen Satz beleuchten (Literatur bei Winkler, l. c.). O. Juel hat gezeigt, daß die parthenogenetisch entwickelungsfähigen Eier von *Antennaria alpina* in einem Makrospor (Embryosack) gebildet werden, welcher direkt aus der Mutterzelle hervorgeht, nicht durch die sonst typische Tetradenteilung. Da auch sonstwo keine Reduktionsteilung eingeschaltet wird, so ist der ganze Gametophyt inklusive der Eizelle diploidchromosomig. Die gleichfalls diöcische *A. dioica* verhält sich dem gegenüber ganz normal, unterliegt der Reduktionsteilung und hat haploidchromosomige Eier, welche befruchtet werden müssen, damit eine Teilung eintreten kann. Eine Mehrzahl von *Taraxacum*-Arten sind ferner, wie Raunkiaer und Ostenfeld gefunden haben, parthenogenetisch, und durch cytologische Untersuchungen von Juel u. a. ist der Nachweis erbracht worden, daß sie diploide Eier besitzen, weil die Reduktionsteilung vor der Sporenbildung ausgeblieben ist. Die Gattung *Hieracium* umfaßt sowohl streng sexuelle wie teilweise parthenogenetische Arten. O. Rosenberg hat den bemerkenswerten Entwickelungsverlauf bei einigen der letzteren aufgeklärt und konstatierte bei Parthenogenese die diploide Chromosomenzahl; dieselben Arten haben jedoch zugleich haploidchromosomige Eier, welche ohne Befruchtung nicht in Teilung geraten. Die Eizelle

von *H. flagellare* wird in der Regel diploid, weil die Makrosportetrade verschrumpft und zugrunde geht, während eine gewöhnliche Sporophytenzelle der Samenanlage direkt zum Embryosack herauswächst. Zahlreiche *Alchemilla*-Arten sind parthenogenetisch und haben zufolge ausgebliebener Reduktionsteilung diploidchromosomige Eizellkerne (Murbeck). Einem besonders interessanten Fall begegnet man bei *Thalictrum purpurascens*; hier gelangen nach Overton teils typische haploidchromosomige Eier, welche offenbar befruchtungsbedürftig sind, zur Entwickelung, teils aber diploide Eizellen, welchen keine Reduktionsteilung vorausgegangen ist; diese letzteren teilen sich parthenogenetisch.

Nur in seltenen Ausnahmefällen haben sich haploidchromosomige Eier einer parthenogenetischen Entwickelung fähig erwiesen. Im Pflanzenreich ist hierfür nur ein einziges Beispiel bekannt, indem bei einigen Zygnemataceen (*Spirogyra mirabilis, groenlandica* u. a.) haploide Parthenosporen und diploide Zygoten gleich entwickelungsfähig sind. Indessen hat der Sporophyt hier überhaupt den größtmöglichen Grad von Reduktion erreicht, indem er auf das Parthenospor bzw. die Zygote selbst beschränkt ist. Ferner ist wohl nicht ausgeschlossen, daß auch in der Natur kleine osmotische Druckänderungen auftreten und über die Entwickelung des Eies in derselben Weise bestimmen, wie bei Klebs' beachtenswerten Versuchen, künstliche Parthenogenese in der genannten Algenklasse hervorzurufen. (Die Bedingungen der Fortpflanzung bei einigen Algen und Pilzen, Jena 1896.)

Unter Apogamie versteht man zum Unterschiede von Parthenogenese die ungeschlechtliche Entwickelung eines Sporophyten aus einer anderen Gametophytenzelle als die Eizelle. Von physikalisch-chemischem Gesichtspunkte ist der Unterschied unwesentlich, um so mehr, als auch derartige Gametophytenzellen unter Umständen befruchtet werden können. Es ist deshalb von Interesse, daß auch die Apogamie in der Regel diploidchromosomige Zellen trifft. Ein paar Fälle von natürlicher Apogamie bei haploidchromosomigen Zellen sind jedoch bekannt, namentlich bei einem Farn, *Nephrodium molle*. Auf apogamem Wege erhält man Sporophyten dieser Art, welche durchaus haploid sind; dagegen herrscht die diploide Anzahl, wenn der Sporophyt aus einem befruchteten Ei hervorgegangen ist. Demnach darf wohl angenommen werden, daß zwei verschiedene Sporophytenrassen existieren, die eine mit doppelt so vielen Chromosomen in den Kernen wie die andere. In der chromosomenärmeren Rasse hat dann die Eizelle, ganz wie sonst bei der Parthenogenese Regel ist, dieselbe Chromosomenzahl wie die Zellen der Sporophyten.

Sobald eine Eizelle oder andere Gametophytenzelle eine ungeschlechtliche Fortpflanzung zu vermitteln vermag, d. h. wenn ihr Kern sich spontan teilt und damit die Bildung eines neuen Individuums einleitet, hat dieser Kern von Anfang an dieselbe Chromosomenzahl und demzufolge etwa dieselbe Kernmasse und Dimensionen wie diejenigen Kerne, welche im Sporophyten dem Kernteilungsphänomen angepaßt sind. (Über

die Beziehungen zwischen Kerngröße und Chromosomenzahl siehe Boveri, Zellstudien, 1905). Da sich nun eine typische sexuelle Eizelle, soweit bekannt ist, von der parthenogenetisch teilungsfähigen nur durch ihre niedrigere Chromosomenzahl und ihr geringeres Volumen unterscheidet (vgl. *Thalictrum purpurascens*), so wird man das Wesentliche der Befruchtung als eine reine Vermehrung, nicht als eine Veränderung auffassen müssen, wie die folgende einfache Überlegung zeigt.

Ein haploidchromosomiger Eikern teilt sich nicht; wird seine Masse aber verdoppelt, so tritt Teilungsvermögen ein. In bestimmten Fällen, wie bei *Thalictrum purpurascens*, ist es dabei durchaus gleichgültig, ob der Zuschuß aus derselben Kernsubstanz besteht wie die schon vorhandene, oder ob er durch Zufuhr einer neuen Kernmasse von außen (von der männlichen Geschlechtszelle) erreicht wird. Noch mehr, gleich große Mengen von Kernmasse aus der männlichen und aus der weiblichen Zelle selbst sind physiologisch gleichwertig. Da nun eine Vermehrung der unveränderten Eikernsubstanz das Teilungsvermögen des Kernes kaum in anderer Weise als durch eine Änderung der Oberflächenspannung beeinflussen kann, so kommen wir zum äußerst wahrscheinlichen Schluß, daß eine Aufnahme der gleichen Masse von Kernsubstanz aus einer anderen (männlichen) Zelle die Oberflächenspannung in ganz derselben Weise verändert und eben dadurch die Teilungsfähigkeit hervorruft. Auf einem anderen Wege gelangen wir somit zur Bestätigung des S. 272 aus Loebs Versuchen über künstliche Parthenogenese hergeleiteten Satzes über die Bedeutung der Oberflächenspannung für die Weiterentwickelung eines Eikernes.

Eine weitere Tatsache, welche im Licht der hier vertretenen Theorie verständlich wird, erwähnen Farmer und Digby (Ann. of Bot. **21**), welche fanden, daß gewisse diploide Farneneier die ebenfalls diploiden Spermatozoiden in normaler Weise anlockten, nicht aber imstande waren, mit ihnen zu verschmelzen.

Schließlich sei als Stütze für unsere Auffassung die Beobachtung von Němec erwähnt, daß diploidchromosomige Kerne in Wurzelspitzen nach der Behandlung mit Chloral imstande waren, miteinander zu verschmelzen. Da man weiß, daß Chloral ein Lösungsmittel für Lipoide darstellt, ist man wohl zu der Annahme berechtigt, daß die genannte Behandlung eine Änderung der Oberflächenspannung hervorruft (Jb. wiss. Bot. **39**).

Das Wesentliche der gegebenen Auffassung kann also folgendermaßen ausgedrückt werden: Das Eintreten der Kernteilung bei normaler Befruchtung, der Einfluß von lipoidlösenden narkotischen Substanzen, ferner die Aufhebung der Befruchtungshemmung bei künstlicher Parthenogenese lassen sich alle auf eine gemeinsame Ursache zurückführen, nämlich die Verminderung der einer Kernteilung entgegenwirkenden Oberflächenenergie des Kernes auf einen geringeren, in parthenogenetisch entwickelungsfähigen Eiern von vornherein herrschenden Wert.

Kann man somit zeigen, daß die parthenogenetische Entwickelung einerseits, die Folgen der Befruchtungsverschmelzung andererseits sich normal als Funktion der Kernmasse der Eizelle ableiten lassen, so brauchen wir in den Fällen, wo diese einfache Hypothese mit den Tatsachen nicht in Widerspruch gerät, keine speziellen Annahmen chemischer Art zur Erklärung des Zustandekommens von Eiteilungen aufzustellen, also keinen besonderen „Befruchtungsreiz" heranzuziehen. Vor der Befruchtungsverschmelzung liegt aber ein Vorgang anderer Art, nämlich die chemotaktische Annäherung der Geschlechtszellen. Diese chemotaktische Bewegung kann sogar durch Stoffe bedingt sein, welche nicht von den Geschlechtszellen selbst ausgehen; namentlich gilt dies für Archegoniaten. Stoffe, welche die Spermatozoiden anziehen, werden hier von den Halszellen des Archegons gebildet, wie Äpfelsäure bei den Farnen, Zucker bei den Laubmoosen (Pfeffer), Eiweiß bei den Lebermoosen (Lidforss) und wahrscheinlich Citronensäure bei *Lycopodium* (Bruchmann, Flora 99).

Außer diesen der Befruchtung vorausgehenden chemotaktischen Wirkungen spielen sich aber wenigstens in vielen Fällen chemische Wechselwirkungen zwischen den Substanzen der Geschlechtszellen selbst ab und leiten die eigentliche Befruchtung ein. Derartige Wirkungen sind nicht auf die Kerne beschränkt, sondern können zwischen Eikern und Protoplasma der Spermazelle (Strasburgers Kinoplasma) eintreten; sie genügen, um die sogenannte Entwickelungshemmung des Eikerns aufzuheben. Nach Boveris Untersuchungen dürften auch bei den Metazoen die männlichen Kernsubstanzen zur Herstellung der Entwickelungsfähigkeit des Eikerns unnötig sein, denn hierzu genügt die Zuführung eines Centrosomas in das Ei (ref. nach Winkler, Jb. wiss. Bot. 36, 769 [1]). Boveri und Hertwig unterscheiden deshalb in der Befruchtung zwei Teilvorgänge, erstens die Herstellung der Entwickelungsfähigkeit des unbefruchteten Eies, zweitens die Qualitätenkombination zweier Individuen, und nehmen an, daß beide Vorgänge voneinander mehr oder weniger unabhängig sind. Diese Unabhängigkeit geht in der Tat aus Boveris Arbeiten und namentlich aus den umfassenden und hochinteressanten Versuchen J. Loebs hervor.

Wie bereits oben bemerkt wurde, können wir es auch in normalen Fällen nicht für unbedingt notwendig halten, daß die Herstellung der Entwickelungsfähigkeit stets durch chemische Wirkungen herbeigeführt werden muß. Für die künstliche Weiterentwickelung des Eies ist es ja durch Loebs Versuche bewiesen, daß oft rein physikalische (osmotische) Einflüsse ausreichen.

---

[1]) Wie weit sich ein ausschließlich mit Kinoplasma oder mit Centrosomen „befruchtetes" Ei zu entwickeln vermag, ist dem Verfasser unbekannt, ebenso wie die Höhe der Entwickelungsstufen, welche sich in den S. 270 erwähnten Fällen von pflanzlicher Merogonie erreichen lassen.

Kap. XII. Entstehung der organischen und der organisierten Substanz.

Die Frage nach dem Ursprung des Lebens auf der Erde gehört zu denen, welche unmittelbar das Interesse der Menschen fesseln, da ja ihre Beantwortung im höchsten Grade unsere allgemeine Weltanschauung beeinflussen muß. Aber nicht bloß vom philosophischen Standpunkte, sondern auch im begrenzteren Gebiet der Physiologie ist das Problem von allergrößter Bedeutung. Wenn es sich beweisen läßt oder wenigstens sehr wahrscheinlich gemacht werden kann, daß die lebende, also organisierte und fortpflanzungsfähige Substanz aus der toten, strukturlosen Materie gebildet werden kann, so läßt sich die Hypothese einer besonderen „Lebenskraft" nicht mehr aufrecht halten; andererseits folgt aus einer Annahme, das Leben sei ewig, ein prinzipieller Gegensatz zwischen den Lebensäußerungen und den Phänomenen der leblosen Natur. Wir stehen so vor der alten Frage, ob die Physiologie mit einer besonderen Lebenskraft rechnen muß, oder ob die Gesetze der Physik und Chemie zur Erklärung der Lebensäußerungen der Organismen ausreichen. Ziel und Richtung der Physiologie, somit auch ihr Entwickelungsgang und Resultate, werden durch die Stellung bestimmt, welche sie zum genannten Problem einnimmt.

Eine Kritik des Vitalismus hier zu unternehmen, würde uns zu weit führen; statt dessen sei auf Verworns ebenso übersichtliche wie glänzende Darlegung der miteinander streitenden Ideen verwiesen (Allgemeine Physiologie, 5. Aufl., Jena 1909). Wir wollen nur in aller Kürze die beiden folgenden Fragen diskutieren, welche zum Teil vom chemischen Gesichtspunkt in Angriff genommen werden können.

Welche Vorstellung kann man sich von der Entstehung von organischer Materie überhaupt bilden?

Wie ist die organisierte Materie entstanden?

Unter organischer Materie verstehen wir nach einer chemisch festgestellten Terminologie alle die Tausende von Verbindungen, welche Kohlenstoff enthalten.

Nicht ganz so einfach ist es, die organisierte oder lebende Substanz zu definieren. Die wichtigste Eigenschaft dieser Art von Materie ist wohl eine gewisse Struktur, vermöge welcher der lebende Stoff die Fähigkeit besitzt, zu assimilieren, d. h. fremde Stoffe aufzunehmen und dieselben zur eigenen Neubildung bzw. Fortpflanzung zu verwenden. Es ist zunächst notwendig, sich über eine Definition der lebenden Substanz klar zu werden, namentlich da neuerdings verschiedene Forscher eine Entstehung von lebender Substanz aus lebloser durch verhältnismäßig einfache Mittel erzielt haben wollen. Roux hat sich eingehender über die Kriterien des Lebens geäußert und zählt folgende Eigenschaften auf (Umschau, Nr. 8, 1908): 1. Selbstaufnahme fremdbeschaffener Stoffe,

2. Selbstassimilation dieser Substanzen, 3. Dissimilation, z. B. Verbrauch von Eiweiß, Fett, 4. Selbstausscheidung der veränderten Stoffe, 5. Selbstersatz der verbrauchten Stoffe, 6. Selbstwachstum, 7. Selbstbewegung, Reflexbewegung, 8. Selbstteilung, Selbstvermehrung, 9. Vererbung, 10. Selbstregulation in der Ausführung aller Einzelleistungen.

Die Antwort auf unsere beiden Fragen nach dem ersten Ursprung der organischen bzw. der organisierten Substanz muß sehr verschieden ausfallen. Jede organische, aber nicht organisierte Substanz kann ohne weiteres nach bekannten chemischen Gesetzen in natürlichen, von einfacheren bis zu komplizierteren Verbindungen führenden Entwickelungsreihen entstanden sein. Wenn man so will, so kann man indessen von diesem Punkt an eine noch weitere, progressive Entwickelung zur organisierten Materie verneinen und das Leben in Übereinstimmung mit gewissen Forschern als von Ewigkeit her bestehend ansehen. Nichts steht aber andererseits der Annahme im Wege, daß die außerordentlich lange Kette der organischen Synthesen in der Entstehung des Lebens gipfelt.

Die Hypothese, daß lebender Stoff von anderen Himmelskörpern auf unseren Planeten gelangt sei, die Annahme von „Kosmozoen“ oder die Panspermie (siehe Arrhenius, Das Werden der Welten, Leipzig 1907) stellt keine dritte Alternative dar, sondern ist in erster Linie geeignet, uns eine Vorstellung darüber beizubringen, in welcher Weise das Leben sich ewig erhalten könnte.

Um bei der Hypothese der Panspermie kurz zu verweilen, sei erwähnt, daß H. E. Richter 1865 zum ersten Male eine Überführung lebender Organismen von einem Himmelskörper zum anderen angenommen hat (Schmidt, Jb. d. ges. Med. **126** [1865] und **148** [1870]). Nach ihm könnten lebensfähige Sporen oder Mikroben zugleich mit größeren Partikeln in den Weltenraum hinausgeschleudert, dann von anderen Himmelskörpern aufgenommen werden und daselbst, wenn günstige Bedingungen herrschen, ihr Leben weiter fristen. Dem Schicksal, während des Laufes der Meteore durch unsere Atmosphäre verbrannt zu werden, sollten nach Richters Ansicht die Mikroorganismen entgehen können, da ja auch Kohlenstoff und, wie man geglaubt hat, petroleumartige Stoffe in Meteorsteinen vorkommen. Auch Helmholtz und Lord Kelvin, welche sich mit demselben Problem beschäftigt haben, halten auffallenderweise diese Verbreitungsmöglichkeit nicht für ausgeschlossen.

Im Vergeich hiermit muß es unstreitig als ein großer Fortschritt bezeichnet werden, daß Arrhenius (l. c.) zeigen konnte, wie der Lichtdruck zum Fortschaffen schwebender Organismen durch den Weltenraum ausreichen kann. Wenn auch die Aussicht eines jeden einzelnen den Weltenraum durchstreifenden Lebenskeimes, unsere Erdoberfläche zu erreichen und sich dort weiter zu entfalten, verschwindend klein ist, so ist schon die Möglichkeit, daß ein solcher Fall eintreten kann, bemerkenswert.

Eine andere von PREYER veröffentlichte Spekulation über die ewige Kontinuität des Lebens kann hier übergangen werden, da in derselben dem Lebensbegriff eine von der geläufigen durchaus verschiedene Bedeutung gegeben wird. PREYER sieht nämlich auch glühende Körper als lebend an.

Der Annahme, daß nicht nur die organisierte, sondern sogar die organische Substanz unserer Erde von kosmischem Ursprung sei, steht prinzipiell nichts entgegen. Soviel Verfasser weiß, ist sie aber von keinem Forscher geäußert worden; auch diejenigen, welche sich das Leben ewig denken, sind auf die Frage nicht näher eingegangen, ob die organische leblose Substanz auf unserem Erdball außerhalb von Organismen gebildet worden sein kann. Möglich ist dieser Vorgang, das wissen wir seit WÖHLER. Vom chemischen Standpunkte läßt sich hierüber folgendes sagen:

Einerseits ist es wohl nicht undenkbar, daß ein beträchtlicher Teil der organischen Materie aus einigen auf unseren Planeten ursprünglich eingewanderten Mikroben hervorgegangen ist. Waren diese Organismen etwa von demselben Arbeitstypus wie ein *Beggiatoa*, ein *Nitrobacter* oder ein *Nostoc* — ihr Diameter kann nicht 0,0015 mm erreicht haben, wenn sie vom Lichtdruck herübergebracht worden sein sollen —, so könnten sie im Laufe der Zeiten erhebliche Mengen von Eiweiß aus anorganischen Baustoffen synthetisiert haben.

Andererseits ist aber wenig wahrscheinlich, daß die Gesamtheit der Kohlenstoffverbindungen durch die Tätigkeit von Organismen entstanden ist. Bekanntlich hat PFLÜGER die chemischen Möglichkeiten einer extravitalen Synthese von Eiweiß auf der Erde eingehend erwogen (PFLÜGERS Arch. **10**, 1875). Er stellte folgende Überlegung an:

Die charakteristische Fähigkeit des lebenden Eiweißes, Kohlensäure auch im sauerstofffreien Medium abzuspalten, setzt intramolekulare Sauerstoffumlagerungen voraus. Vergleicht man nun die Spaltprodukte des lebenden Eiweißes mit den Oxydationsprodukten des toten, so herrscht unter den stickstofffreien Produkten große Übereinstimmung, während die stickstoffhaltigen bedeutende Differenzen aufweisen. Bedenkt man ferner, daß diese stickstoffhaltigen Abbauprodukte der lebenden Substanz, wie Harnstoff, Nucleïnbasen der Puringruppe, Kreatin usw., gewisse Beziehungen zur Cyangruppe zeigen, und vor allem, daß die wichtigste unter ihnen, der Harnstoff, durch eine Umlagerung von Cyanverbindungen dargestellt werden kann, so kommt man, meint PFLÜGER, zum folgenden, sehr wahrscheinlichen Schluß: „Das lebendige Eiweiß enthält in sich das Cyanradikal und unterscheidet sich dadurch fundamental vom toten oder Nahrungseiweiß.“ Bei der Assimilation von totem Nahrungseiweiß sollte unter beträchtlicher Wärmebindung Stickstoff an Kohlenstoff cyanartig gebunden werden. Der Gegenwart von Cyangruppen verdankt das lebende Eiweiß nach PFLÜGER seine Unbeständigkeit gegenüber Sauerstoff, welcher das Kohlenstoffatom der Cyangruppe an sich zieht. Eine Stütze für diese Auffassung gewähren die Analogien zwischen dem chemischen Verhalten des lebendigen Ei-

weißes und der Cyansäure. Beide wachsen (polymerisieren sich) durch wiederholte Verkettungen zwischen gleichartigen Radikalen und zerfallen in Gegenwart von Wasser spontan in Kohlensäure und Ammoniak; ferner geben die beiden Harnstoff durch Umlagerung, nicht durch direkte Oxydation. Für Pflüger ist also die entscheidende Frage: Wie entsteht das Cyan? Bekanntlich bildet sich dieses Radikal bei Glühhitze aus Kohle und Stickstoff. „Es ist sonach nichts klarer als die Möglichkeit der Bildung von Cyanverbindungen, als die Erde noch ganz oder partiell in feurigem oder erhitztem Zustande war. Das Leben entstammt also dem Feuer und ist in seinen Grundbedingungen angelegt zu einer Zeit, wo die Erde noch ein glühender Feuerball war." Während der langen Abkühlungsperiode unserer Erde konnten dann unter der Einwirkung von Wasser bzw. Wasserdampf aus Cyanverbindungen und Kohlenwasserstoffen durch Umsetzungen und Kondensationen organische Stoffe entstehen, aus welchen schließlich „jenes selbstzersetzliche Eiweiß, das lebendige Materie ist", hervorgegangen ist. Vermöge ihrer Selbstregeneration hat sich die lebende Substanz im Laufe der Zeiten erhalten, vermehrt und auf einer Menge von verschiedenen Stämmen weiter verzweigt.

Seit diese interessante Hypothese aufgestellt wurde, hat sich die Kenntnis der Eiweißstoffe nicht unbedeutend erweitert, ohne daß man jedoch für das Vorkommen von Cyangruppen im lebendigen Eiweiß einen festeren Anhaltspunkt gefunden hätte. Während sich also die Stützen, welche Pflüger seiner Cyanhypothese ursprünglich gab, wie auch Verworn betont, kaum mehr als tragkräftig erweisen, enthält seine Darlegung sicher den richtigen Grundgedanken, daß das Ausgangsmaterial der Synthese in solchen Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen zu suchen ist, welche vorzugsweise bei hoher Temperatur entstehen und durch hohe Reaktionsfähigkeit ausgezeichnet sind. Es kann in der Tat kaum bezweifelt werden, daß die ersten irdischen Organismen bereits zu Zeiten existierten, da vulkanische Kräfte sich noch in lebhafter Tätigkeit befanden und die Temperatur der Erdoberfläche einen verhältnismäßig hohen Betrag hatte.

Ist „lebendes" Eiweiß auf unserem Planeten synthetisch entstanden, so sind jedenfalls zahlreiche einfache organische Substanzen als Bausteine erforderlich gewesen. Für diese war zweifellos die Cyangruppe sowie ungesättigte Kohlenwasserstoffe, wie Äthylen und Acetylen, das Ausgangsmaterial. Diese Kohlenwasserstoffe müssen in großen Mengen aus Carbiden entstanden sein, sobald das Wasser anfing sich zu kondensieren. Auf den weiteren Verlauf der Synthese von höheren Kohlenstoffverbindungen (organischer, lebloser Substanz) brauchen wir hier nicht einzugehen. Für zahlreiche, physiologisch wichtige Substanzen ist die totale Synthese aus den Elementen durchgeführt, für andere lassen sich genaue Wege angeben, auf welchen man zu diesem Ziel gelangt. Sogar die Bausteine des Eiweißes, die Aminosäuren und Peptide, sind

bereits der totalen Synthese zugänglich, so daß wir in bezug auf das, was eintreten konnte, nicht mehr auf Hypothesen beschränkt sind. Es wären also nur die Wege herauszusuchen, welche die Natur vermutlich einst beschritten hat.

Was die stickstofffreien Substanzen betrifft, so wird die Reaktionsfolge

$$\underset{\text{Äthylen}}{CH_2{=}CH_2} \longrightarrow \underset{\text{Äthylalkohol}}{CH_3{-}CH_2OH} \qquad \underset{\text{Acetaldehyd}}{CH_3{-}CHO}$$

eine der ersten und bedeutungsvollsten gewesen sein. Im Acetaldehyd haben wir nämlich eine Substanz von der vielseitigsten Reaktionsfähigkeit. Nicht minder wichtig war die Bildung seines niedrigeren Homologen, des Formaldehyds, durch Reduktion der Kohlensäure:

$$CO_2 + H_2O \longrightarrow HCHO + O_2.$$

Der Aufbau längerer Kohlenstoffketten geschah dann zweifellos durch Aldolkondensationen dieser beiden Aldehyde, sowie durch die Anlagerung von Blausäure an Aldehyde und Verseifung der Oxynitrile. Aus solchen Oxynitrilen dürften sich auch viele andere stickstoffhaltige Substanzen entwickelt haben.

Können wir uns also ein ziemlich vollständiges Bild vom Entwickelungsgang der leblosen organischen Substanz machen, so sind wir von einer einigermaßen konkreten Vorstellung über den chemischen Aufbau von „lebendem Eiweiß“ außerordentlich weit entfernt, besonders da wir über die für lebende Substanz charakteristischen Gruppen fast nichts wissen.

Dank den Arbeiten von Emil Fischer ist es bekannt, daß der Aufbau von Eiweiß (des toten und wohl auch des lebenden) in erster Linie in einer Verkettung von Aminosäuren zu großen Komplexen besteht, welche dann verhältnismäßig geringe Mengen von Zucker, Purinderivaten und zuweilen Phosphorsäure an sich binden. Jedenfalls gehört eine abiotische Eiweißsynthese in der Natur durchaus zu den chemischen Möglichkeiten, wie ja die künstliche Synthese eines Proteïns nur mehr eine Frage der Zeit sein dürfte. Daß die eigentlichen Träger des Lebens im Organismus zwar ebenfalls Eiweißkörper, aber doch chemisch von den stabilen „toten“ Proteïnen verschieden sein müssen, ist zweifellos.

Speziellere Annahmen über die Vorgänge, welche bei der Bildung von lebendem Eiweiß — oder von „Biogen-Molekülen“ im Sinne Verworns — mit den zu Ketten kondensierten Aminosäuren weiter geschehen, liegen im Bereich der Hypothese. Ebenso die Annahmen, welche chemische Veränderungen die Regeneration und das Absterben des Biogens bedingen. Solche Hypothesen sind von L. Hermann, Detmer und von F. J. Allen geäußert worden, ferner von M. Verworn, auf dessen fesselnde Monographie verwiesen sei („Die Biogenhypothese“. Eine kritisch-experimentelle Studie über die Vorgänge in der lebendigen Substanz. Jena 1903).

Endlich kommen wir dann zur Frage, ob die besprochene Synthesenreihe eventuell vom toten zum lebenden Eiweiß bzw. zum lebenden

Organismus weitergeführt worden sein kann. Teils aus naturwissenschaftlichen, teils aus philosophischen Gründen hat E. Haeckel (Generelle Morphologie, Berlin 1866) diesen Entwickelungsverlauf vorausgesetzt. Auch an experimentellen Versuchen, diese überaus wichtige Frage zu erledigen, hat es nicht gefehlt. Erinnert sei an die äußerst sorgfältigen Versuche, welche Pasteur angestellt hat, um die Möglichkeit einer generatio spontanea zu prüfen. In seinen eigenen Händen und in denen vieler anderen Forscher gaben diese Versuche nur negative Resultate. Einen strengen Beweis gegen die Möglichkeit einer spontanen Entstehung des Lebens auf unserem Erdball können jedoch diese Versuchsergebnisse nicht erbringen; es könnte wohl die Urzeugung eine labile Atomkombination voraussetzen, welche dieselbe ununterbrochene Reaktionsserie, die wir Leben nennen, ermöglicht. Ist diese Verkettungsweise eine unter Millionen anderen mögliche, so ist sie auch nur ein einziges Mal unter äußerst langen Zeitabschnitten zu erwarten. Einmal gebildet erhält sie sich immerfort durch Selbstregeneration. Ein Biogenmolekül würde also seine Entstehung dem Eintreffen eines unwahrscheinlichen Falles im Sinne Maxwells verdanken.

Indessen muß man es wohl als außerordentlich unwahrscheinlich bezeichnen, daß lebendes Eiweiß aus „totem“ freiwillig entsteht. Stoffe von so großer Labilität und so hohem Potential, wie es offenbar das „Biogen“ ist, können wohl unter geeigneten synthetischen Bedingungen entstehen, schwerlich aber aus ihren viel stabileren Umlagerungsprodukten.

Noch weitere Möglichkeiten künstlicher Lebenssynthesen hat man in den letzten Jahren von mehr oder weniger wissenschaftlicher Seite feststellen zu können geglaubt.

Im Jahre 1905 teilte J. Butler-Burke einige Versuche über die Einwirkung von Radiumsalzen auf Gelatine mit. Die von ihm beobachteten Erscheinungen dürften jedoch ihren Grund in der Bildung von $BaSO_4$ haben Ähnliche Befunde einer künstlichen Lebenssynthese sind später von anderen Forschern behauptet worden, zuletzt von Kuckuck (Die Lösung des Problems der Urzeugung, Leipzig 1907). Schichtet man auf ein Gemisch von Gelatine, Pepton, Asparagin, Glycerin und Kochsalz verdünnte Lösungen eines Radiumsalzes oder von Baryumchlorid, so wird die klare, feste Gelatinemasse verflüssigt und es bildet sich in derselben ein weißer Niederschlag. Beobachtet man diese Fällung im Mikroskop, so soll man beobachten können, wie Zellen entstehen, rotieren, wachsen und sich teilen. In der Originalarbeit Kuckucks müssen die näheren Anordnungen bei den zahlreichen Versuchen nachgesehen werden.

Kuckuck behandelt unter anderen die Frage, ob die von ihm beobachteten Erscheinungen mit O. Lehmanns flüssigen Kristallen in irgend einem Zusammenhange stehen (vgl. voriges Kapitel). Er will jedoch geltend machen, daß er wirklich lebende Zellen, Cytoden oder kernlose Plastiden — eine Art Haeckelscher „Moneren“ — erhalten und gesehen hat.

Schon früher hatten wir Gelegenheit, die Bedeutung von Lehmanns zweifellos zuverlässigen Beobachtungen hervorzuheben. Wenn Kuckucks

Versuche hier Erwähnung gefunden haben — obschon sie unseren Einblick in das Lebensproblem bisher nicht erweitert haben und trotz des auffallenden Mangels an Kritik, wovon die Mitteilungen und Schriften dieses Verfassers zeugen —, so geschah dies deshalb, weil alle Beobachtungen über Strukturbildung in kolloiden Medien die Aufmerksamkeit des Physiologen und Chemikers verdienen. Ein systematisches Studium des strukturbildenden Einflusses von Salzen und anderen Stoffen auf Proteïne und Lipoide würde einen vorurteilsfreien und kritischen Forscher zwar nicht zur schnellen Lösung des Lebensproblems führen, aber jedenfalls einen Schritt näher dem allgemeinen Ziel der Biochemie, dem Verständnis der Lebenserscheinungen auf Grundlage der Gesetze der Physik und Chemie.

AUTORENVERZEICHNIS.

(Siehe auch das Sachverzeichnis.)

A.

Abderhalden, E., 65 74, 75, 82, 86, 202, 206, 211, 262.
Abegg, R., 13.
Aberson 188, 192.
Acree 49.
Adjarof 127.
Albert 69.
Allen, F. J., 282.
Antoni 70.
Armstrong, E. F., 58, 59, 81, 82, 84, 239.
—, H. E., 59.
Arnaud 125.
Arrhenius, S., 6, 18, 22, 34, 46, 82, 92, 279.
Artari 128.
Aschan, O., 99.
Aso 71, 72.
Aubert 114, 115, 123, 164.
Avogadro 3.

B.

Bach, A., 71—73, 75, 117, 134, 172.
Baeyer, A. v., 121, 122, 187.
Balicka Iwanowska 133, 147, 148, 200, 207.
Barratt, W., 257.
Barret 49.
Batalin 149.
Bateson 269.
Baur, E., 95, 122.
Bechhold 36.
Beckmann, E., 8, 9.
Becquerel 116, 156.
Beer 95, 97.
Behrens 249.
Beijerinck 58, 61, 128, 138.
Beitzke 84.
Bellamy 159.
Bemmelen, van, 37.
Benecke 151.
Bert 167.
Berthelot, M., 14, 36, 89, 117, 150, 175, 209.
Bertrand, G., 73, 74, 172, 181.
Berzelius 46.
Beyer, A., 200.
Biltz 32.
Biot 105.
Bittner, K., 125.
Blackman 93, 113, 169.
Bodenstein 83, 84.
Boehm 123.
Bokorny 122—124, 205.
Bolin, J., 74.
Bormier, G., 60.
Bottomley 116.
Bourquelot 57, 59, 60, 65, 71, 74.
Boussingault 136.
Boveri 276, 277.
Boyle, R., 3.
Boysen Jensen 175.
Bredemann 138, 143.
Bredig 23, 32, 48.
Bronislas 127.
Brown, H. F., 54—56, 111, 114, 124.
Brown, R., 34.
Bruchmann 277.
Buchner, E., 68—70, 73, 77, 78, 84, 173, 185—189, 192, 195, 196, 198, 212.
—, H., 198.
Bunsen 95.
Burgarszky 24.
Büsgen 222.
Butkewitsch 55, 56, 236—238.
Butler-Burke, J., 283.
Bütschli 242.
Byk 105.

C.

Caldwell 58.
Campbell 201.
Carnot 87.
Charabot 222.
Chittenden 63.
Chodat, R., 71—75, 172.
Ciamician 96.
Clark 60.
Clausen 93.
Clautriau 227.
Cleve, A., 246; s. auch Euler, A.
Coehn, A., 257.
Cohen, E., 39, 41.
Connstein 53.
Conrad 91.
Correns 269.
Courtauld 58.
Cremer 84.
Crone, v. d., 154, 157.
Czapek, F., 120, 146, 148, 156, 190, 202, 203, 205, 215, 217.

D.

Daikuhara 157.
Dalton 10, 14.
Dammhahn 65.
Danilewski 84.
Darwin 269.
Deen, van, 175.

Degen 243.
Dehérain 163, 166, 167.
Delbrück 54.
Déléano 158.
Demoussy 111.
Detmer 167, 282.
Devaux 165, 175.
Deventer, van, 100.
Dietz 83, 84.
Digby 277.
Mac Dougal 116.
Drabble 223.
Draper 95.

E.

Eder 256.
Effront 57.
Ehrlich, F., 66, 179, 186.
Elfving 57, 169, 256.
Elvove 76.
Emmerling, O., 58, 64, 84, 197, 198, 202, 205, 207, 224.
Engelmann 110, 116, 147, 167.
Engler, Arnold, 153.
Erlenmeyer jun. 134, 206.
Ernest 156.
Escombe 111, 114.
Euler, A., 121, 261.
—, H., 13, 24, 31, 65, 74, 76, 79, 80, 84, 87, 91, 92, 98, 119, 121, 146, 181, 189, 237, 261.
Ewart 119.

F.

Farmer, J. B., 269, 276.
Fels 28.
Fenton 117.
Fernbach 62.
Fick 13, 45.
Fischer, A., 19, 215.
—, Emil, 33, 58, 60, 61, 84, 86, 89, 102, 103, 105, 119, 121, 189, 202, 210, 211, 239.
—, H., 252.
—, Martin H., 273.
Fitting 245.
Fitz 161.
Flechsig 200.
Fliche 153.
Fluri 155.
Forch 39.
Frank, A., 144.
Freundlich, H., 32, 35, 298.
Freyberg 163.
Friedenthal 85.
Froehlich, H., 142.
Fuchs 229.

G.

Gallardo 273.
Garreau 164, 165.
Gassner, G., 257.
Gatin 62.
Gatin-Gruzewska 55.
Gaunt 73.
Gay-Lussac 3, 185.
Gerassimow 243.
Gerber 115, 180, 181, 183, 224, 266.
Geret 55.
Gerlach 139.
Godlewski, E., 96, 112, 123, 133, 159, 167, 171–174, 203, 207, 209, 263.
— jun., E., 270.
Goebel 156.
Goldschmidt, H., 44, 50, 91, 100.
Gonnermann 58.
Grandeau 153.
Green, J. R., 53—55, 57, 64, 67, 86, 232, 260.
Grimaux 175.
Guggenheim 74.
Guignard 52, 59, 61.
Guldberg 17.

H.

Haberlandt 93.
Haeckel, E., 283.
Hahn, M., 65, 198.
Hammarsten 67.
Hannig 144, 205.
Hansen, A., 55, 232.
—, E. Chr., 93, 192.
Hansteen 207.
Harden 70, 77, 190.
Hardy 24, 32, 37.
Hari 90.
Harries, C., 232.
Hartwall 99.
Haselhoff 143.
Heald 19.
Hecht 91.
Heffter 76.
Heinze 139.
Helmholtz 87, 279.
Henri 81.
Henry 14, 143.
Hérissey 57, 59.
Hermann, L., 282.
Hertwig 277.
Herzog, O. R., 34, 90, 189.
Hill, Croft, 58, 84.
Hiltner 140, 141.
Höber 35, 38, 270.
Hoff, van 't, 5, 9, 18, 29, 39, 43, 45, 46, 51, 84, 89, 91, 96, 98—100, 106, 166, 255.
Hoffmann, F. A. v., 24.
Hofmeister, F.. 35, 37, 242.
Holborn 22.
Holmberg 298.
Hood 91.
Hoyer 53, 77.
Hudson, C. S., 79.
Hüfner 13.

I.

Irvine 54.
Iwanoff 66, 70, 148, 200, 207, 262.

J.

Jackson 116.
Jacobson, P., 101.
Jensen 131.
—, P., 243.
Jodin 141.
Jodlbauer 185.
Johannsen, W., 166, 167, 207, 208, 238, 249.
Johnson 49.
Jorissen 100.
Josopait 110, 116.
Jost, L., 150, 170, 177, 245, 251.
Juel, O., 274.
Jungfleisch 14.
Junitzki 193.
Just 116, 118, 209.

K.

Kahlenberg, L., 19.
Kanitz, A., 24, 93, 113.

Kastle 60, 71, 75, 76, 81, 84, 85.
Kastner 230.
Kegel 114.
Kelvin, Lord, 279.
Keutner 138.
Kikkoji 66.
Kinoshita 200.
Kirchhoff 54.
Klason, P., 223, 225.
Klatte 77.
Klebs 251, 275.
Klempin 64, 94.
Kniep 230.
Knieriem, v., 195.
Knight 254.
Knop 157.
Koernicke, M. 255.
Kohl 84, 110, 114, 120, 125, 126.
Kohlrausch 19, 22, 90.
Kolkwitz 165, 168.
Kosinski 170.
Kostytschew 73, 171—175, 184.
Kovchoff 208, 210.
Krafft, F., 33.
Krasnosselsky 170, 178.
Kraus 123.
Kremann 50.
Kreusler 111, 113.
Krönig 19.
Krzemieniewski 139, 170.
Kuckuck 283.
Kunlin 206.
Kunze 156.
Küster, F. W., 227.
Kutscher 64.

L.

Ladenburg 99.
Lafar, F., 143, 198.
Laloue 222.
Lambert 97.
Landolt 105.
Lapworth 49.
Laqueur 24.
Laurent 134, 139, 207.
Lavoisier 158.
Lawrow 84.
Lebel 98.
Lechartier 159.
Le Chatelier 96.
Leclerc du Sablon 211, 213.
Lehmann, O., 252, 253, 283.
Lengyel, v., 90.
Lesage 149.
Lewin, M., 168.
Lidforss, B., 36, 215, 221, 277.
Liebermann, L., 24.
Liebig 122, 185, 195.
Linder 32.
Lindet 75, 124.
Lindner 58, 60.
Linebarger 39.
Lintner 56, 77.
Lippmann, E. O. v., 53.
Liro 112, 125, 126, 263.
Löb, W., 98, 117, 118.
Loeb, J., 19, 259, 271, 272, 276, 277, 298.
Loevenhart 71, 75, 77, 78, 84, 85.
Loew, O., 76, 121, 152, 157, 200, 205, 252.
Lohmann 64.
Löhnis 144.
Lommel 114.
Löwenherz 31.
Lundén 24, 28, 31, 90.
Luther, R., 8, 96.
Lutz 203.

M.

Maassen 131.
Macallum 149, 151, 152, 154.
Mac Dougal 116.
Mach 215.
Madsen, Th., 42.
Magnus 77, 85.
Magnus-Levy 212.
Maquenne 54, 99, 163, 166.
Marchal 134, 202, 207.
Marckwald 99, 102.
Mariotte 3.
Matthaei 93, 113, 169.
Maxwell 283.
Mayer, A., 115, 123, 149, 164, 180, 195, 198.
—, J. R., 87.
Mazé 71, 140, 172, 174, 198.
Mc Kenzie 102, 104.
Meisenheimer, J., 68, 70, 84, 186—188, 190, 196, 198, 212.
Meldola 126.
Mendel 269.
Metcalf 38.
Meth 102.
Mett 56, 83.
Miyachi 204.
Moissan, v., 167.
Molisch 134, 229.
Möller, A., 143.
Morkowin 169.
Morris 54—56, 124.
Morse, J. W., 93.
Müller, Arno, 124.
—, P. E., 129, 136.
—, W., 50.
Müller-Hettlingen 256.
Murbeck, S., 275.

N.

Nathansohn 11, 127, 244.
Nedokutschajew 201.
Němec 276.
Nencki 67.
Nernst 10, 14, 28, 29, 36, 51.
Neuberg 84, 96, 102.
Neumann 24.
Neumeister 201.
Nicloux 54.
Niebel 59.
Nierenstein 223.
Nirdlinger 49.
Nobbe 141, 149.
Noyes, A. A., 45.

O.

Oes, A., 66, 270.
Oliver 255.
Omelianski 135, 174, 197.
Oppenheimer 86, 298.
Osborne 201.
Ostenfeld 274.
Osterhout 157.
Ostwald, Wilh., 8, 19, 21, 27, 46—48, 51, 89, 298.
—, Wolfg., 32, 36, 273.
O'Sullivan 81.
Overton 5, 10, 11, 19, 275.

P.

Palladin 169, 171, 172, 175—177, 183, 210, 261.
Pandanelli 112.
Pasteur 86, 98—102, 159, 185, 191, 192, 195, 283.
Paul, Th., 19, 30, 31.
Pauli 35—37.
Pawlow 67, 83.
Payen 54.
Pedersen 93, 191.
Peré 194.
Perkin 225.
Perrier 174, 198.
Perrin 32.
Persoz 54.
Pfeffer 4, 5, 47, 119, 158, 172, 174, 184, 211, 245, 277.
Pflüger 159, 178, 280, 281.
Pictet 226, 227.
Picton 32.
Pollacci 122.
Polzeniusz 172.
Posternak 35, 147.
Potterin 59, 84.
Preyer 280.
Prianischnikow 135, 156, 200, 203, 208.
Price 91.
Priestley 115, 117—120, 122.
Pringsheim, H., 66, 138, 186, 190.
Puriewitsch 169, 170, 180, 201, 236.

Q.

Quincke 34, 39, 256, 257.
Quinquaud 168.

R.

Raciborski 94, 130.
Raoult 6—9, 18.
Rapp 192.
Raunkiaer 274.
Rechenberg, v., 211.
Rees 192.
Reicher 91.
Reinhard 221, 236.
Reinke 114.
Relander 85.
Rey-Paillade, de, 75.
Rhumbler, L., 273.
Richards 116.
Richter, H. E., 279.
— 141.
Rindell, A., 148.
Robertson 84, 251.
Rona 202.
Roscoe 95.
Rosenberg, O., 274.
Rosenblatt 74.
Rosenthaler 84, 105.
Roth, W. A., 8.
Rothmund 31.
Roux, W., 153, 273, 278.

S.

Sachs, J., 57, 246, 250, 251, 256.
Sackur 24.
Salessky 28.
Saussure 158, 163, 164.
Schade 182, 188.
Schaer 71.
Scheele 158.
Schellenberg 57.
Schenck 252.
Schimper 123, 124, 132, 133, 152, 207, 208.
Schittenhelm 65.
Schloessing 139, 148.
Schmid, B., 249.
Schmidt 279.
Schönbein 71, 76.
Schorstein 128.
Schröder, H., 170.
Schultz, A., 195.
Schulze, E., 200, 202, 205, 207, 209.
Schützenberger 168.
Senebier 95.
Senter 78, 79.
Shibata 203.
Shorey 181.
Sieber 67.
Siedentopf 33.
Siegert 149.
Siegfried 119, 120, 122.
Silber 96.
Sjöquist 24.
Smirnoff 170.
Spiro 24, 35, 298.
Spohr 91.
Stich 166, 170.
Stieglitz 49.
Stohmann 89.
Stoklasa, J., 71, 131, 132, 139, 153, 156.
Strakosch 124.
Strasburger, E., 256, 268, 269, 274, 277.
Stutzer 118.
Suschkoff 221, 236.
Suzuki, U., 62, 132, 200, 207, 209, 261.
Svedberg 32, 34.

T.

Takaishi 62.
Tammann 4, 6, 10, 80, 84, 93.
Tangl 90.
Tanret, Ch., 61, 99.
—, G., 61.
Taylor, A. E., 54, 84, 87.
Ternetz, Ch., 142, 143.
Thierfelder 189.
Thomsen, J., 89.
Timiriazeff 114, 116.
Tompson 81.
Traube, J., 39.
—, M., 4, 10.
Trautz, M., 96.
Treboux 112, 114, 115, 122, 124, 127.
Treub, M., 134, 140.
Trues 19.
Tscherniajew 170, 178.
Tschirch 229, 234.

U.

Udby 50.
Usher 116—120, 122.

V.

Vageler 144.
Vandevelde 215.
Vernon 87.
Verworn, M., 257, 259, 278, 281, 282.
Vines 63—65, 77.
Voechting 256.

Vogel, M., 139, 144.
Vorländer 252.
Vries, de, 5, 10, 18, 115, 123, 180.

W.

Waage 17.
Walden 10, 102, 103, 106.
Walker 23, 43.
Warburg 115, 123.
Wehmer, 165, 174, 192, 197, 202.
Weigert 96.
Weis, Fr., 77, 82, 83, 129, 136, 260.
Werner 101, 106.
Whitney 45.
Wiesner, J., 52.
Wilhelmy 40.
Willstätter, R., 125.
Windisch 65, 86.
Winkelblech 24.
Winkler, H., 268, 270—274, 277.
Winogradsky 127, 135, 136, 137, 138, 142, 146, 147.
Winterstein 147, 274, 277.
Winther 106.
Witt, O. N., 36.
Wohl 182, 187.
Wöhler 280.
Wolff, E., 149.
Wrede 89.
Wurster 71.

Y.

Yoshida 73.
Yoshimura 62.
Young 70, 77, 190.

Z.

Zaleski 66, 132, 169, 199—202, 207, 208, 238, 262.
Ziegler 273.
Zsigmondy 33.

SACHVERZEICHNIS.

(Bldg. = Bildung, Wrkg. = Wirkung.)

A.

Abbau der organischen Stoffe 235, 236.
—, Wärmetönung 240.
Abfallstoffe 216, 233.
— in Milchröhren 231.
—, stickstoffhaltige s. Alkaloide.
Acetal, Bldg. bei der Gärung 186.
Acetaldehyd, Bldg. bei der Atmung und Gärung 182, 188.
Acetondauerpräparate 69, 73, 189.
Acidität, Bestimmung 28.
Aconitsäure 182.
Additive Eigenschaften der Elektrolyte 18.
Additivität 19.
Adsorption 36.
Äpfelsäure, Bldg. 183, 197.
—, chemotaktische Wirkungen 277.
—, Zersetzung 115, 195, 267.
Äthylen 282.
Aktivatoren 77.
Alanin 261.
Albumosen 201.
Aldehyde, Bldg. 212, s. auch Acetaldehyd.
Aldolkondensationen 183, 212, 219, 225.
Alkohol, Bildung bei d. intramolekularen Atmung 71, 172, 173.
Alkohol, Bldg. durch Zymase 68.
—, Bldg. durch Bakterien 193.
—, Oxydation 195.
—, Verhalten bei der Atmung 174.
Alkoholische Gärung 68, 161, 173, 185, 188.
— — der Aminosäuren 179, 186.
Alkoholoxydase 73.
Allylverbindungen, Bldg. 225.
Aluminiumsalze, Assimilation und Wrkg. auf die Plasmahaut 155.
Ameisensäure, Assimilation 116.
—, Bldg. 117, 118, 182, 188, 196.
Amide 202.
Amikronen 34.
Amine 202.
Aminodicarbonsäuren 120.
Aminosäuren, Bldg. 206.
—, Desamidierung 202.
—, Dissimilation 179.
— als Eiweißmaterial 199.
—, Übergang in Asparagin 203, 204, 261.
Ammoniak, Aufspeicherung 204.
—, Bldg. 202, 203.
—, Rolle i. Stoffwechsel 206.
Ammonisation 132.
Ammoniumsalze, Assimilation 134, 135, 145.
Ammoniumsulfat, physiologische Acidität 148, 157.
Amphotere Elektrolyte 23, 24.
— —, Löslichkeit in Salzen 31.
Amygdalase 59.
Amygdalin, Synthese 84.
Amylase 55, 236.
Amylopectinase 55.
Anaerobe Atmung 159.
— Keimung 159.
Antienzyme 84, 85.
Anthocyan 221, 226.
Anthrachinongruppe, Bldg. 225.
Apogamie 275.
Arbeit, maximale 45, 87, 88.
Aromatische Sekretbestandteile der Terpengruppe 221.
— —, übrige 225.
Asparagin, Bldg. 179, 200, 203, 204, 209, 261.
—, Verwendung zu Eiweißsynthesen 204.
Asparaginaldehyd 205.
Assimilation des Kohlenstoffs 109 ff.
— der Mineralstoffe 114 ff.
— des Stickstoffs 130 ff.
— von organischen Verbindungen 127, 128.
Asymmetrie d. Moleküle 98, 99.
Asymmetrische Synthese 103.

Atmung 125, 158 ff.
—, aerobe 162.
—, anaerobe 159, 171.
—, Chemismus 171.
—, Einfluß äußerer Faktoren 165—170.
—, intramolekulare 159.
— der Meristeme 176.
Atmungsintensität 163—165.
Atmungsenzyme 176—178.
Atmungsmaterial 178.
Auflösungsgeschwindigkeit 205.
Aussalzen 31.
Autodigestion 66.
Autokatalyse 47.
Autolyse 66.
Autoracemisierung 102.
AVOGADROS Regel 3.

B.

Bakterien s. unter den verschied. Gruppen.
Bakteroiden 140.
Basicität, Bestimmung 28.
BECKMANNS Gefrierapparat 9.
BEERS Gesetz 97.
Befruchtung 267 ff.
Bernsteinsäure, Bldg. 186.
Betulase 61.
Bierhefe 192.
Bimolekulare Reaktionen 41, 42.
Binäre Elektrolyte 18.
Biogenmoleküle 282.
Blausäure, Rolle im Stoffwechsel 134.
Blütenbildung 251.
BOYLE-MARIOTTES Gesetz 3.
Bromelin 63.
BROWNsche Molekularbewegung 34.
BUCHNERscher Preßsaft, s. Hefepreßsaft.
Buttersäurebakterien 197.
Buttersäuregärung 196.
Butylalkohol, Bldg. 196.
Bynedestin 201.
Bynin 201.

C.

Calcium im Stoffwechsel 152.
Capronsäure, Bldg. 212.
Carbaminsäure 119.
Carbonase 176.
Carobinase 57.
Caroten, Aufgaben 125, 126.
—, Beziehungen zum Chlorophyll 125, 221.
— — zu den Phytosterinen 220.
Cellulase 56, 57.
Cellulose, Veratmung 142.
—, Gärung 197.
Chemischer Widerstand 45.
Chemotakt. Stoffe 277.
Chemotaxis 258, 259.
Chinasäure, Bldg. und Rolle i. Stoffwechsel 222, 223.
Chlor im Stoffwechsel 149, 150.
Chloroformieren, physiologischer Einfluß 236, 237.
Chlorophyll, Bldg. 124, 125.
—, Beziehung zu den Alkaloiden 227.
—, Rolle im Stoffwechsel 109, 116, 117, 119.
Chloroplastenstroma, physiologische Rolle 116.
Chlorose auf Kalkböden 153, 155.
Chromogene des Zellsaftes 184.
Citronensäure, Bldg. 182, 197.
—, Verschwinden in reifenden Früchten 267.
Citronensäuregärung 197.
Co-Enzym d. Zymase 70, 77.
Coniferin, Konstitution 225.
Cutin 223.
Cyan als Bestandteil des lebenden Stoffes 280.
Cyanverbindungen im Stoffwechsel 134.
Cystin 145, 146.
Cytase 56.

D.

DALTONS Gesetz 3, 10.
Dampfdruckserniedrigung 6, 7.
Dauerhefe 70.
Denitrifikation 130.
Denitrifikationsbakterien 130, 139.
Desamidierende Enzyme 65, 203.
Desamidierung 202.
Diastasen 54, 55.
Diastereoisomerie 101.
Diffusion 12, 17.
Diffusionskonstante 13.
Dioxyaceton, Bldg. bei der Gärung 175, 182, 188.
Disaccharide, enzymatische Synthese 84.
Dissimilation 162, 165, 239, 240.
Dissoziation 15.
—, Abhängigkeit von der Temperatur 22.
—, Änderung durch Komplexbldg. 50.
—, elektrolytische 20.
— von Säuren 21.
— des Wassers 22.
Dissoziationsgrad γ 18, 21, 22.
Dissoziationserniedrigung 24.
Dissoziationskoeffizient 20.
Dissoziationswärme des Wassers 90, 92.
— schwacher Elektrolyten 90, 92.

E.

EHRLICHS Reaktion 179, 186.
Eisen im Stoffwechsel 124, 154.
Eiweiß, Abbau 202, 260.
—, aktives 205.
—, Aufbau und Wandlungen 136, 198 ff.

Eiweiß, lebendes 280, 281.
—, Regeneration 136.
—, Spaltungsprodukte 201.
—, Schwinden im Dunkeln 200.
—, Umsatz 209.
Eiweißbildung, Abhängigkeit äußerer Faktoren 207, 208.
— im Dunkeln 199, 200.
—, Material derselben 199.
Eiweißkörper, Ausfällen 35.
—, Diffusion 34.
—, enzymatische Synthese 84.
—, Veratmung 177, 178.
Eiweißkomponenten, Ursprung derselben 206.
Ektoenzyme 77.
Elektrische Ladung der Kolloide 34.
Elektrizität, physiologische Wrkgn. 98.
Elektrolyte, Verteilung 36.
Elektrolytische Dissoziation 18, 20, 90.
Emulsin 59, 61.
Emulsionskolloide 32, 33, 37.
Enantiostereoisomerie 101.
Endoenzyme 77.
Endotryptase 65.
Endprodukte des Stoffwechsels 215 ff.
— — —, Bildungsbedingungen 228.
Energieentwickelung bei respiratorischen Spaltungen 160, 161.
— bei der Oxydation von S und H_2S 146.
Entmischung des Protoplasmas 237.
Enzymatische Spaltungen 260.
— — Reaktionsgesetze 79, 80.
Enzymatische Synthesen 84, 239.
Enzyme 51 ff., s. auch unter Gärungen.
Enzyme als Katalysatoren 51, 79.
—, asymmetrischer Bau 86.
—, Rolle bei der Atmung 161.
—, Spezifität 85.
—, Einfluß tiefer Temperaturen 94.
Enzymwirkungen, Abhängigkeit von der Temperatur 92.
Erdalkalisalze, koagulierende Wrkgn. 35.
Erfrierungsmethode Palladins 172.
Erythrozym 61.
Essiggärung 195.
Essigsäure, Bldg. 186, 194.
—, Vergärung 195.
Essigsäurebakterien 195.
Esterasen 53.
Esterbildung 47, 50, 84.
Esterspaltung 44, 46, 47, 50.
Etiolierte Pflanzenteile 246, 265.
Exkrete 215.
Extinktionskoeffizient 95.

F.

Färbung von Kolloiden 36.
Fett, Bldg. 210, 211, 215.
—, Dissimilation 179, 214.
—, Mobilisierung 213, 214, 261.
—, Übergang in Kohlehydrate 211, 213.
Fettalkohole, Bldg. 212, 213.
Fettpflanzen, Stoffwechsel 114, 115, 122, 179.
Fettsäuren, Bldg. aus Zucker 211, 212.
Fettsäureester, Lokalisation 218.
Fick sches Gesetz 13, 45.
Flavonderivate, Bldg. 225.
Fleischige Früchte, Stoffwechsel 167, 180, 181, 265.
Fluoreszenzlicht 95.
Flüssige Kristalle 252 ff.
Formaldehyd, Assimilation 122.
— als erstes Assimilationsprodukt 118, 121.
— als Material z. Stärkebldg. 123.
—, Bldg. 117, 118.
—, Kondensation zu Zucker 121, 122.
—, Rolle bei der Alkaloidbldg. 226.
—, Verbindung m. Gerbstoffen 223.
Formamid 134.
Fructose, Abspaltung 58, 60.
—, Gärungsgeschwindigkeit 189.
Fuselöl, Bldg. 186.

G.

Galactose, Gärungsgeschwindigkeit 189.
Galactoside, α-, Spaltung 59.
—, β-, Spaltung 61.
Gallensäuren als Katalysatoren 77, 78.
Gallerte 37.
Gallussäure, Bldg. aus Chinasäure 222.
Galvanotaxis 257.
Galvanotropismus 256.
Gärung 68, 184, s. ferner unter den verschiedenen Gärungen.
—, alkoholische, s. alkoholische Gärung.
Gärungsenzyme 68.
Gasaustausch der Fettpflanzen 115.
Gasgesetze 3.
Gasgleichung 4, 5.
Gaskonstante 4.
Gaultherase 61.
Gay-Lussacs Gesetz 3.
Gefriermethode s. Erfrierungsmethode.
Gefrierpunktserniedrigung 8, 9.
Gelatinierungstemperatur 37.

Genetische Nahrung 195.
Gentianase 60.
Gentiobiase 60.
Geometrische Isomerie 101.
Geotropismus 254.
Geraniol, Bldg. 219.
Gerbstoffe, Bldg. 222.
—, Beziehungen zu anderen Stoffgruppen 223.
—, Verhalten in Früchten 267.
Gerinnung 36.
Geschwindigkeit d. Molekularbewegung 34.
Geschwindigkeitskonstante k 40.
Geschwindigkeitsbeeinflussung 45.
Gifte für Enzyme 78.
— für das Protoplasma 78.
—, Einfluß auf die Atmung 166, 169.
Gleichgewicht 15.
—, Abhängigkeit von der Temperatur 87, 89.
— zwischen Zucker und Stärke 236.
—, Änderung durch Bestrahlung 96.
—, — — Katalysatoren 46.
Gleichgewichtsgleichung 15, 16, 17.
Gleichgewichtskonstante 16, 20, 43.
Glucolactase 59.
Glucosamin 206.
Glucose als Assimilationsprodukt 124.
—, Vergärung 185, 187, 196.
—, s. ferner Zucker.
Glucoside, Bldg. 222, 224, 226.
—, α-, Spaltung 58, 59.
—, β-, Spaltung 58, 59.
Glutaminbildung 203.
Glycerin, Bldg. 186, 211.
—, Vergärung 196.
Glycerinaldehyd 182, 184, 187.
Glycolsäure 181.
Glyoxylsäure 182.
Größe der Moleküle 33, 34.
Guajaconsäure, Oxydation 71, 75.

H.

Häutchenbildung 38.
Halophyten 149.
Hardys Regel 32.
Harnstoffgärung 203.
Harzbildung 228, 229, 234.
Hefen, Biologie 190 ff.
—, Enzyme 54, 58, 60, 65, 66, 69, 71.
—, Kohlenstoff- u. Stickstoffquelle 190.
—, Sauerstoffbedarf 191.
Hefepreßsaft, Gärung 187, 189.
Heliotropismus 255.
Henrys Gesetz 14.
Heterogene Reaktionen 44.
Hexosen, Gärvermögen 189.
Histidin, Bldg. 206.
—, Beziehung zu den Imidazolalkaloiden 227.
Hitzegerinnung 36.
Hoff, van 't, -Le Chateliers Prinzip 96.
Holzstoff 223, 225.
Humusstoffe, Absorptionsvermögen 130.
—, Beziehungen z. Gerbstoffen 223.
—, Einfluß auf die Stickstoffbindung 139.
—, Rolle im Stoffwechsel 128, 129.
Hydrochinon, Bldg. 222.
Hydrolyse 26, 30.
— des Rohrzuckers 40.
—, Wärmetönung 90.
Hydroxylamin 134.

I.

Indikatoren 27, 28.
Indigotase 61.
Inosit 222.
Innere Reibung kolloider Lösungen 34, 35.
Insektenfressende Pflanzen 137.
Intramolekulare Atmung 159.
Inulase 57.
Invertase 59.
Invertin 59.
Inversionen 40, 240.
Ionen als Reaktionsvermittler 49.
—, Einfluß auf die Gelatinierung 37.
—, fällende Wrkg. 35.
—, physiologische Wirkungen 114, 272.
Ionenprodukt 22, 29.
Isatase 61.
Isolactose, Synthese 61.
Isomaltose, Synthese 58.
Isomerisierende Enzyme 62.
Isopropylverbindungen, Bldg. 219.
Isosmotische Lösungen 5.
Isotonische Lösungen 5.
Isotonischer Koeffizient 5, 18.

K.

Kältedenaturierung von Eiweiß 36, 237.
Kältestarre 246, 250.
Käse, Reifen 194.
Kahmhautbildende Pilze 194, 195.
Kalium im Stoffwechsel 150, 151, 153.
Kalkfeindliche Pflanzen 152, 153.
Kapillaritätskonstante 39.
Katalase 76.
Katalysatoren 46, 50.
—, Bindung am Substrat 51.
Katalyse 45, 48, 49.
—, negative 51.
Katalytische Wrkgn. von Säuren 46.
— — des Wassers 47.
Kautschuk, Bldg. 232, 234.
Kefir 194.
Keimlinge, Entwickelung 263.

Keimung der Samen 259.
—, Beschleunigung durch Säuren 19.
Kernplasmarelation 243.
Kieselsäure 150.
Kinasen 77.
Kinoplasma 277.
Koagulierende Enzyme 62, 67.
Kohlehydrate, Bldg. 123, 183, 211.
—, Beziehungen zu Fett und Eiweiß 210, 211.
—, Gleichgewichte 123, 215.
—, hydrolytische Spaltungen 261.
—, Resorption 127, 136.
—, Rolle bei der Eiweißsynthese 199, 204.
—, Veratmung 142.
Kohlenoxyd 116, 118.
Kohlensäure, Assimilation 109 ff.
—, Bldg. bei der Atmung 159, 163 ff.
—, Bldg. durch Bakterien 126, 127, 193, 194.
—, organische Bindung 120, 121.
Kohlensäuredruck, Einfluß auf die Atmung 166.
Kohlenstoffassimilation 109 ff.
—, Abhängigkeit äußerer Faktoren 110—114.
—, erstes Assimilationsprodukt 210.
—, ökonomischer Koeffizient 114.
Kolloide 32.
— Lösungen 33, 34.
Kolloidhäutchen 38.
Kondensierende Gärungen 197.
Kork, Gerbstoffe 223.
Korrelationserscheinungen 223.
Kumys 194.
Künstliche Endosperme 55.

L.

Labenzyme 67.
Laccasen 73, 74.
Lactacidase 69, 71, 108.
Lactase 61.
Lactone 213.
Lactose, Spaltung 193, 194.
Lebenskriterien 278.
Lecithin, Lösungsvermögen 11.
—, Rolle im Stoffwechsel 261.
Leitfähigkeit, äquivalente 22.
Leucin, Übergang in Asparagin 204.
—, Vergärung 186, 187.
Leukophyll 112, 125, 264.
Licht, Absorption 95, 97.
—, Bedeutung für die C-Assimilation 110.
—, Einfluß auf chemische Reaktionen 94, 228, 229.
—, Einfluß auf d. Wachstum 245.
—, orientierende Wrkgn. 255.
Lichtdruck 256, 279.
Lichtempfindliche Stoffe 95.
Lichtenergie, Übergang in chemische 95, 96.
Lignin 225.
Lipasen 53, 54, 210.
Lipoide 11.
Lipolyse, Beschleunigung 50, 54.
Löslichkeit von Nichtelektrolyten in Salzlösungen 31.
Löslichkeitsbeeinflussung bei Elektrolyten 29, 30.
Löslichkeitserniedrigung 31.
Löslichkeitsprodukt 29.
Lösungsmittel als Katalysatoren 50.

M.

Magnesium im Stoffwechsel 153, 154.
Maltase 58.
Mangan in Laccasen 73, 74.
Mangan im Stoffwechsel 154.
Mannit, Assimilation 154.
—, Vergärung 195, 196.
Mannose, Gärungsgeschwindigkeit 189.
Massenwirkungsgesetz 16, 17.
Maximale Arbeit 45, 87, 88.
Melibiase 58.
Melicitase 60.
Membranbildung 41.
Merogonie 270.
Mesoxalsäure 181, 182.
Methangärung 197.
Methylcrotonaldehyd, β- 219.
Methylfructoside, Spaltung 159.
Methylglucoside 86.
Methylglyoxal, Bldg. 187.
Metts Methode 56.
Mikronen 34.
Mikrobiologische Oxydationen 194.
Milchgerinnung 66.
Milchröhre, Funktionen 230, 232.
Milchsaft, Enzyme 59, 63, 71, 232.
—, Physiologie 229 ff.
—, synthetische und hydrolytische Wrkgn. 232.
—, Zusammensetzung 229, 230.
Milchsäure, Bldg. 181, 182, 184, 187, 189.
—, Rolle im Stoffwechsel 206.
—, Vergärung 196.
Milchsäurebakterienzymase 68, 70.
Milchsäuregärung 193.
Milchzucker, s. Lactose.
Molekularbewegung 24.
Molekulargewicht hochkondensierter Stoffe 33.
—, Bestimmung 8.
Molekulargröße, Einfluß auf die optische Drehung 106.
Molekularkomplexe 33.
Moneren 283.

Monomolekulare Reaktionen 40, 43, 79.
Mucoraceen als Gärungserreger 186, 188, 192.
Mycorrhizen, Stoffwechsel 143, 144.
Myrosin 61.

N.

Nachreife 247.
Nährlösungen 157.
Narkotika, Einfluß auf die Atmung 169.
—, — auf die C-Assimilation 114.
—, — auf physiologische Gleichgewichte 236.
—, — auf die Ruheperioden 249, 250.
Natrium im Stoffwechsel 150—152.
Negative Katalyse 47, 51.
Neutrale Lösungen 22.
Neutralisationswärme 90.
Neutralsalze, aussalzende Wrkgn. 31.
—, fällende Wrkgn. auf Kolloide 35, 37.
—, Einfluß auf die innere Reibung kolloider Lösungen 35.
—, — auf die Koagulationstemperatur 36.
Nichtelektrolyte, Löslichkeit in Salzlösungen 31.
Nitrate, Assimilation 130, 132—134, 141.
—, Reduktion 133.
—, Speicherung 145.
—, Vergärung 130, 131.
Nitrifikation 135, 136.
Nitrifikationsbakterien 126, 135, 145, 177.
Nitrile, Rolle im Stoffwechsel 134.
—, Nährwert f. Pilze 203.
Nitrite, Assimilation 132—134.
—, Spaltung zu freiem Stickstoff 131.
Nucleasen 66.
Nucleïnsäuren, Abbau 205.
Nucleïnsäuren, Assimilation 148.
Nucleokohlensäure 176, 178.

O.

Oberflächenenergie 38, 272.
Oberflächenspannung 5, 38, 39, 273.
Ölsäure, Bldg. 212.
Önanthäther, Bldg. 186.
Önoxydase 75.
Olease 75.
Oligonitrophile Organismen 138.
Optimaltemperatur 92, 168.
Optische Aktivität 98, 105, 121.
— Antipoden 99.
— Isomerie 98, 101.
— Sensibilisation 96, 116.
Optisches Drehungsvermögen 105.
Organische Ammoniakderivate 136.
— Säuren s. Pflanzensäuren und die einzelnen Säuren.
— Substanz, Entstehung 278.
Organisierte Substanz, Entstehung 279.
Orientierung der lebenden Substanz 252, 254.
Osmotaxis 259.
Osmotischer Druck 4, 12.
— — von Kolloidlösungen 33.
— —, Beziehung zum Wachstum 244, 248.
Oxalsäure, Bldg. 122, 165, 181.
—, Funktionen 132, 145, 152.
—, Gärung 198.
Oxydasen 71, 72, 172, 178, 183.
Oxydationsgärungen 194.
Oxydierende Enzyme s. Oxydasen.
Ozon, Einfluß auf die Atmung 167.

P.

Panspermie 279.
Papaïn 63.
Papayotin 63.
Paralysatoren der Enzyme 78.
Parthenogenese, künstliche 271, 272.
—, natürliche 274.
Pectinase 17.
Peptasen 64, 65.
Peptone 201.
Periodizität, Beziehung z. Stoffwechsel 235.
Perkins Reaktion 225.
Peroxydasen 72, 75.
Pflanzensäuren, Bldg. 160, 165, 181.
—, Assimilation 127.
—, photochemische Spaltung 180, 183.
—, Rolle im Stoffwechsel 114, 115, 122.
—, Veratmung 160, 179, 180.
Pflügers Hypothese 178.
Phellemsäuren 223.
Phenolasen 73.
Phenolphtaleïn 27.
Phenoloxydasen 71.
Philothion 75.
Phlobaphene 223.
Phloroglucin, Bldg. 224, 225.
Phosphate 148.
Phosphor im Stoffwechsel 147.
Phosphorsäure 147, 190.
Phosphorverbindungen als Co-Enzyme der Zymase 70, 77.
—, komplexe 147, 148.
—, Wrkg. auf den Zuwachs 243.
Photochemie 94, 97.
Photochemische Synthese von organischer Substanz 114.
Photosynthesen 97.
Phycoerythrin 109.
Physiologisch saure Salze 135, 148, 157.
Phytase 63.
Phytin 147.
Phytosterine 220.

Pilze, Enzyme 53, 58, 60, 66, 67, 74.
Plasmahaut, Durchlässigkeit 10.
Plasmodesmen als Vermittler der Reizleitung 255.
Plasmolyse 5, 10.
Plasteïne, Synthese 67.
Prolin, Beziehungen zu Alkaloiden 225.
Propenylverbindungen 225.
Proteïnasen 63—65.
Proteolytische Enzyme 63.
Protocatechusäure, Bldg. 223, 224.
Protocatechutypus 224, 225.
Protoplasma, Durchlässigkeit 10.
—, Membranbildung 38.
—, respiratorischer Abbau 160, 171, 177.
—, Struktur 242, 243.
— s. ferner Eiweiß.
Protoproteïn 205.

Q.

Quellungsdruck 5.
Quercit 222.

R.

Racemische Verbindungen 100—102.
Radiumsalze 283.
Raffinase 60.
Reaktionen, bimolekulare 41.
—, heterogene 44.
—, monomolekulare 40.
—, trimolekulare 42.
—, umkehrbare 15.
Reaktionsgeschwindigkeit 39, 40, 45, 50.
— in Gallerten 38.
—, Einfluß der Temperatur 91, 92.
Reaktionskonstante 40.
Reduktasen 75, 183.
Reduzierende Enzyme s. Reduktasen.
Reifen von fleischigen Früchten 265.
Reizerscheinungen, photochemische 97.
Reizkohlensäure 177.
Reizleitung 254.
Respiratorische Spaltungen 158.
Respiratorischer Quotient 162, 163, 166, 167, 169, 170.
Reten 220.
Reversible Reaktionen 15.
Reversionen 240.
Rhamnase 61.
Rhamnoside, Spaltung 95.
Rohrzucker, Bldg. 124.
—, Vergärung 190.
Rotationsdispersion 105.
Rubidium 151.
Ruheperioden 246 ff.
—, Abkürzung derselben 249.

S.

Salzbildung der Proteïne 24.
— schwerlöslicher Säuren und Basen 30.
Salze, Absorption 155.
—, aussalzende Wrkgn. 31.
—, Ausscheidung aus Wurzeln 158.
—, fällende Wrkg. auf Nichtelektrolyte 35.
—, gegenseitige Umsätze 25.
—, Einfluß auf die Gelatinierungstemperaturen 37.
—, — auf die Eierentwickelung 272.
—, — auf die innere Reibung 35.
—, — auf die Oberflächenspannung 39.
Salzgemisch 157.
Samen, Lipasengehalt 53.
—, Keimung 159, 259.
Sauerbrot 194.
Sauerheu 194.
Sauerkraut 194.
Sauerstoffdruck, Einfluß auf die Atmung 166, 167.
Sauerstoffdruck, Einfluß auf die Entwickelung und Gärkraft der Hefen 191.
—, — auf die Produktion von Pflanzensäuren 180.
Schleimige Gärung 197.
Schaumstruktur des Protoplasmas 242, 243.
Schwefel im Stoffwechsel 145, 146.
Schwefelbakterien 127, 146, 147, 177.
Schwefelwasserstoff, Veratmung 146.
Schweflige Säure, Wrkg. auf Bakterien 196.
Sekretionsdiastase 55.
Sekretstoffe, idioblastäre 217.
—, diffus gelöste 217.
Seminase 57.
Semipermeable Membrane 4.
Senföle 145.
Senfölglucoside, Spaltung 61.
Sensibilisatoren 96.
Siedepunktserhöhung, molekulare 7, 8.
Sorbinsäure, Bldg. 212.
Sorbose, Bldg. 195.
Spermase 75.
Spezifität der Enzyme 85, 101.
Sporenbildung 251.
Stärke der Säuren und Basen 20, 21.
Stärke, Bldg. 123.
— in Milchröhren 230.
—, Übergang in Zucker 215, 236.
Stärkeblätter 124.
Stärkereiche Früchte 267.
Stearinsäure, Bdlg. 212.
Stereochemie 98.
Stickstoff, Assimilation 130 ff.
—, Entbindung durch Denitrifikation 131, 137.
—, Bindung des atmosphärischen 137, 142, 144.
—, — auf humosem Boden 143.

Stickstoffbindende Bakterien 138, 139.
— Fadenpilze 141.
Stille elektrische Entladungen 97, 117.
Strahlende Energie 96.
Strecker's Reaktion 206.
Stufenweise Kondensationen 42.
Submikronen 34.
Succulenten s. Fettpflanzen.
Sulfate, Assimilation 145, 146.
Sulfosäuren 146.
Sumpfgas s. Methan.
Suspensionskolloide 32.
Synthetische Wrkgn. der Antienzyme u. Enzyme 84.

T.

Takadiastase 56.
Tannase 62.
Temperatur, Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit 91.
—, — auf die Dissoziation 90.
—, — auf die Gleichgewichte 89.
—, — auf die optische Drehung 105.
Temperaturkurve, biologische 168.
Terpene, Bldg. 219.
—, Veratmung 222.
Thermodynamik, Hauptsätze 87.
Thiosulfate 146.
Totalenergie, Änderung bei Reaktionen 88.
Translokationsdiastase 55.
Traubenzucker s. Glucose.
Traube's Zelle 4.
Trehalase 60.
Treibende Kraft chemischer Reaktionen 45.
Trimolekulare Reaktionen 42.
Trockenstarre 250.
Tryptophan 227.
Tyrosinase 74, 75.

U.

Ultramikroskop 33.
Ultramikroskopische Lösung 33.
Umkehrbare Reaktionen 15.
Umsetzung zwischen Salzpaaren 25.
Umwandlungstemperatur racemischer Verbindungen 100.
Unvollständig verlaufende Reaktionen 43.
Ureinwohner der Erde 140.

V.

Van 't Hoff's Koeffizient 18.
Vergiftung durch Wasserstoffionen 19.
Verletzungen, Einfluß auf die Atmung 170, 178.
Verteilung 19, 25, 237.
Verteilungsgleichgewicht 13, 14.
Vollständig verlaufende Reaktionen 17, 30.

W.

Wabenstruktur des Protoplasmas 242, 243.
Wachse, Bldg. 217.
Wachstum, Mechanismus 244.
Wachstumsperiode, große 177, 246, 250.
Wärme, Einfluß auf das Wachstum 245.
Wärmeentwickelung bei Reaktionen 89.
— bei der Atmung 159, 165, 240.
— bei der Denitrifikation 131.
— bei der alkoholischen Gärung 161.
—, Verhalten zur maximalen Arbeit 89.
Wärmestarre 250, 252.
Walden's Umkehrung 103.
Wasser, Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit 47, 240.
—, — auf d. Atmung 165, 168.
—, — auf d. Keimung 260.
—, — auf die C-Assimilation 112.
—, — auf d. Zuwachs 246.
Wasserpflanzen, Ausbildung 265.
Wasserstoff, Bldg. durch Bakterien 194, 197.
—, Veratmung 127.
Wasserstoffgärung 197.
Wurzelabsorption 155.
Wurzelsäuren 156.
Wurzelsekrete 156, 158.
Wurzelstrom 158.

X.

Xanthophyll 221.
Xanthonstoffe 285.

Z.

Zellfreie Gärung 187.
Zellkern 243.
Zelllipoide 11, 151, 261.
Zimtaldehyd, Bldg. 225.
Zucker, Bldg. 124, 183.
—, optische Aktivität 210.
—, Umwandlung in Stärke 123, 236.
—, Veratmung 159, 178, 181.
—, Vergärung 161, 185, 187, 193, 196.
—, Übergang in Fett 211.
—, — in Gerbstoffe 222.
—, — in Terpene 219.
Zuckerblätter 124.
Zusammengesetzte Symmetrieebene 99.
Zuwachs, chemische Bedingungen 235.
—, Energetik 240.
—, Mechanismus 240.
Zwischenprodukte bei Enzymwrkgn. 94.
Zymase 68, 69, 173, 188.
Zymogene 64, 65, 67.
Zymotische Nahrung 195.

Berichtigungen und Nachträge.

Seite 24, Tabelle: Bror Holmberg (Zeitschr. f. physik. Chem. 62) hat die folgenden Dissoziationskonstanten bestimmt (25°):

d-Asparaginsäure: $K_\varphi = 13{,}5 \times 10^{-5}$; ($K_B = 1{,}1 \times 10^{-12}$)

d-Glutaminsäure: $K_\varrho = 4{,}1 \times 10^{-5}$; $K_B = 1{,}37 \times 10^{-12}$.

„ 29, Literatur zu Kap. I bis III: K. Spiro, Physikalische Chemie der Zelle. Oppenheimers Handbuch der Biochemie, II. Band.

„ 39: Die Beziehung zwischen Oberflächenspannung und Konzentration von Lösungen hat neuerdings Wilh. Ostwald entwickelt. Grundriß d. allg. Chemie, 4. Aufl., S. 560.

„ 39, Literatur über Oberflächenspannung: H. Freundlich, Kapillarchemie, Leipzig 1909.

„ 167, Zeile 11 von oben steht diesen statt dieser.

„ 172, „ 2 „ unten steht Wasserdampfstrom statt Wasserstoffstrom

„ 175, „ 4 „ „ allergrößten ist zu streichen.

„ 180, Zeilen 13 bis 10 von unten an Stelle des Satzes: Gestaltet werde ... vernichtet, ist zu setzen: ... verschwinden, wird man die Notwendigkeit des Sauerstoffs auf die Vernichtung der einbasischen Säuren, wie etwa Glycolsäure (vgl. S. 183), zurückführen.

„ 194, Zeile 23 von oben soll stehen: Stutenmilch. Der Kefir aus Kuhmilch enthält ebenfalls Alkohol.

„ 246, Zeile 1 von oben u. ff. sind durch folgenden Satz zu ersetzen: Es müssen aber niedrige Temperaturen den Neubildungen auch deswegen in höherem Grade entgegenwirken als der Streckung von morphologisch schon differenzierten Teilen, weil die für Streckungen maßgebenden spaltenden Vorgänge in wässerigen Medien noch bei Temperaturen unbehindert fortgehen können, wo eine beginnende Kältestarre (S. 250) die Synthesen im Protoplasma schon beeinträchtigt.

„ 229: Bemerkenswerte Beiträge über den Ursprung der Alkaloide liefert eine Arbeit von C. Neuberg über Aminoaldehyde (Chem. Ber. 41).

„ 278, Literatur zu Kap. XI: J. Loeb, Die chemische Entwickelungserregung des tierischen Eies, Berlin 1909.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Kurzes

Lehrbuch der organischen Chemie.

Von

Prof. Dr. A. Bernthsen,

Großherzoglich Badischer Hofrat. Direktor der Badischen Anilin- u. Sodafabrik Ludwigshafen a. Rh. Früher Professor an der Universität zu Heidelberg.

Zehnte Auflage, bearbeitet in Gemeinschaft mit

Dr. Ernst Mohr,

a. o. Professor an der Universität Heidelberg.

Preis geh. ℳ 12,—, geb. ℳ 13,—.

Die Chemische Industrie: Das hier angezeigte Werk erschien in zehnter Auflage, hat also seit seiner Begründung durchschnittlich alle zwei Jahre eine neue Auflage erlebt. Dies allein dürfte genügen, den Beweis zu liefern, daß es hervorragend gut zusammengestellt ist, und in der Tat scheint es alle anderen Lehrbücher des gleichen Wissensgebietes mehr und mehr zu verdrängen. Der Wert dieses Werkes beruht darin, daß es bei aller Kürze, durch welche die systematische Übersichtlichkeit gewahrt bleibt, doch eine Fülle von Hinweisen enthält, die dem Benutzer gestatten, sich über irgend ein Kapitel, das ihn interessiert, alsbald in der Literatur die nötige weitergehende Belehrung zu suchen. Besonders wertvoll sind dabei die kurzen Zitate der grundlegenden Arbeiten, durch welche eine wichtige theoretische Errungenschaft eingeleitet oder begründet wurde. Wie alle früheren, so ist auch diese neueste Auflage bis auf die letzte Zeit weitergeführt und ganz neue Errungenschaften sind gebührend berücksichtigt. Einer besonderen Empfehlung bedarf ein derartiges Werk nicht, es genügt darauf hinzuweisen, daß es wiederum in neuer Auflage erschien.

∴ **Ausführliches Verlagsverzeichnis kostenlos.** ∴

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Die Chemie

der

natürlichen Farbstoffe.

Von

Dr. Hans Rupe,

a. o. Professor an der Universität Basel.

Erster Teil: Preis geh. ℳ 8,—, geb. ℳ 9,—.
Zweiter Teil: Preis geh. ℳ 10,—, geb. ℳ 11,—.

Leipziger Färber-Zeitung: Der Verfasser gibt ein ausführliches Bild des gegenwärtigen Standes der Forschung auf diesem Gebiete, namentlich ist die Chemie dieser Farbmaterialien aufs erschöpfendste gegeben, doch ist auch der Verwendung derselben Rechnung getragen. Es gehört sicher viel Fleiß und Sammeleifer dazu, die zerstreuten Berichte und Notizen aus allen möglichen wissenschaftlichen und technischen Zeitschriften zu sammeln und zu verarbeiten, und man kann den Verfasser zu der Leistung beglückwünschen.

Infolge einer großen Anzahl ausgezeichneter Arbeiten über natürliche Farbstoffe hat sich das Material auf diesem Gebiete seit dem Erscheinen des ersten Teiles dieses Buches so gehäuft, daß es für denjenigen, der sich hier auf dem Laufenden halten will, kaum mehr zu übersehen ist. Als Ergänzung und als Fortsetzung des ersten Teiles ist deshalb der zweite Teil geschrieben worden, es wurden darin alle wichtigeren Arbeiten über natürliche Farbstoffe von 1900 bis 1908 aufgenommen, ferner wird man darin einige Pflanzenfarbstoffe finden, die im ersten Teile, obgleich schon damals untersucht, nicht genügend berücksichtigt wurden.

∴ Ausführliches Verlagsverzeichnis kostenlos. ∴

Die

Chlorophylle

ur

fs.

rsität Krakau.

ln.

6 11,—.

Acme Library Card Pocket
Under Pat. "Ref. Index File."
Made by LIBRARY BUREAU, Boston

Do not remove the card from this Pocket.

UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY

Author Euler, Hans
Title Grundlagen und Ergebnisse der Pflanzenchemie.
Vol. 2-3 in 1.
11328
BE

lorophylle ist
tgrün, der im
r organischen
en ist, anzu-
ubearbeitung
cht nur den
e interessiert.
archlewski
ler Blutfarb-
fasser es für
ıtigen Stand

der chemischen Untersuchungen dieses Farbstoffs zu geben. Das Buch bespricht daher die wichtigsten Untersuchungen über die Chemie der beiden Farbstoffe, die das Leben höherer Pflanzen und Tiere kennzeichnen.